Technische Thermodynamik

von

W. Schüle

Vierte Auflage

Zweiter Band

4 vols
together
Schule

Technische
Thermodynamik

Von

Prof. Dipl.-Ing. W. Schüle

Vierte, erweiterte Auflage

Zweiter Band: Höhere Thermodynamik
mit Einschluß der chemischen Zustandsänderungen
nebst ausgewählten Abschnitten aus dem Gesamtgebiet
der technischen Anwendungen

Mit 228 Textfiguren und 5 Tafeln

Berlin
Verlag von Julius Springer
1923

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright by Julius Springer in Berlin.

Vorwort zur vierten Auflage.

Ähnlich der vierten Auflage des I. Bandes weist auch die vorliegende Auflage des II. Bandes nicht unerhebliche Änderungen auf. Der größte Teil der früheren Abschnitte ist zwar wesentlich unverändert geblieben, aber 22 Abschnitte sind neu hinzugekommen und im Zusammenhang damit wurden auch Änderungen im Aufbau erforderlich. Neu ist der ganze IV. Hauptteil über die chemisch-physikalischen Zustandsänderungen mit den Abschnitten 47 bis 61. Die Grundlage dieser für die Beurteilung der Vorgänge in den Feuerungen und Verbrennungskraftmaschinen wichtigen Kapitel war in den beiden vorangehenden Auflagen durch den unverändert übernommenen III. Hauptteil über die Thermodynamik chemischer Reaktionen gelegt, aber noch im Vorwort der vorigen Auflagen mußte darauf hingewiesen werden, daß die Fälle beliebiger Zustandsänderungen chemisch reagierender Gasgemische noch außerhalb der Reichweite der chemischen Thermodynamik lägen. Im IV. Hauptabschnitt sind nunmehr die einzelnen Zustandsänderungen der dissoziierenden Gasgemische nebst den zugehörigen allgemeinen Grundlagen in ganz entsprechender Weise dargestellt, wie im I. Hauptteil des I. Bandes die rein physikalischen Zustandsänderungen der Gase, also die allgemeine Zustandsgleichung, die Wärmegleichungen und die Entropie dissoziierender Feuergase und ihre Zustandsänderungen für gleichbleibende Werte des Dissoziationsgrades, der Temperatur, des Druckes und des Raumes, sowie die adiabatische Zustandsänderung. Zwei neue Entropietafeln für reine und mit Stickstoff verdünnte Kohlensäure im Dissoziationsgebiet — die ersten ihrer Art — mußten dabei entworfen werden, um besonders die genaue Behandlung der adiabatischen Zustandsänderung im Dissoziationsgebiet zu ermöglichen. Dabei erwies sich die schon in der vorigen Auflage enthaltene dissoziationsfreie Entropie- und Wärmetafel für Feuergase als notwendige Grundlage, und es stellte sich heraus, daß gerade das Gebiet dieser Tafel zwischen 1800^0 und 3000^0, wo die Zustandsänderungen nicht mehr rein physikalischer Art sind, für den Entwurf der neuen Tafeln unentbehrlich ist. Bei dem Verfasser bestanden längere Zeit Zweifel über die Notwendigkeit und Zweckmäßigkeit der Aufnahme dieses

ebenso umfangreichen, wie schwer zugänglichen Gebietes, das von Grund aus neu zu bearbeiten war. Jedoch die neuen Erkenntnisse, die hinsichtlich der Bedeutung der Dissoziationsvorgänge in den Feuergasen gewonnen wurden, besonders ihr erheblicher, in der Technik bisher unterschätzter Einfluß auf die Verbrennungstemperaturen werden den Entschluß dazu rechtfertigen. Als bestes Hilfsmittel für den technischen Gebrauch dürften sich auch in diesem Gebiet die Entropie-Temperatur-Tafeln erweisen.

Neu sind ferner die folgenden Abschnitte:

Abschn. 9: Die Zustandsgleichungen des Wasserdampfs nach Eichelberg auf Grund der Münchener Messungen der spezifischen Wärme.

Abschn. 14b: Die spezifische Wärme der Luft bei Drücken von 1 bis 215 at und Temperaturen von $+60^0$ bis -110^0 auf Grund der Drosselungsversuche von Bradley und Hale.

Abschn. 15a: Vergleich der van der Waalsschen Zustandsgleichung mit dem mittleren Verhalten der wirklichen Gase. Zustandsgleichungen von Kamerlingh Onnes und von A. Wohl.

Abschn. 17a: Allgemeine Beziehungen zwischen dem Sättigungszustand und dem Flüssigkeits- und Gaszustand.

Abschn. 65: Dampfmaschinen für überhitzten Wasserdampf von 60 at nach Wilh. Schmidt.

Abschn. 73: Die Trennung von Gasgemischen.

Abschn. 82: Die in der Holzwarth-Gasturbine auftretenden Temperatur- und Drucksteigerungen und Ausströmgeschwindigkeiten der Feuergase. Die verlustfreien und die unter Berücksichtigung der Verluste zu erwartenden Arbeitswerte und Ausnützungsverhältnisse.

Abschn. 83: Das gemischte Explosions- und Gleichdruckverfahren für Öl- und Gasturbinen nach Holzwarth, das an dieser Stelle zum ersten Male behandelt ist.

Im Anhang konnten endlich noch die neuen Tabellen des Münchener Laboratoriums für technische Physik über die wahre und die mittlere spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfs aufgenommen werden.

Görlitz, den 2. Dezember 1922.

W. Schüle.

Vorwort zur dritten Auflage.

Der dritten Auflage des I. Bandes, die im Herbst 1917 erschien, folgt jetzt die zugehörige neue Auflage des II. Bandes, der kurz vor dem Kriege als Teil der zweiten Auflage des Werkes erschienen war. Auch in der neuen Auflage bewahrt der II. Band seinen bisherigen, in dem nachstehenden Vorwort geschilderten Charakter. Der I. Band bleibt nach wie vor inhaltlich selbstständig und behandelt in abgeschlossener Form die Gebiete, die für die ausführende Technik zunächst in Betracht kommen, während der II. Band, der sich auf ihn aufbaut, seinerseits die Gebiete zusammenfaßt, die im allgemeinen als „höhere" gelten oder der unmittelbaren Anwendung ferner stehen.

Notwendige Ergänzungen und neue Abschnitte konnten in der neuen Auflage ohne wesentliche Änderungen des ursprünglichen Aufbaues Platz finden. Von wichtigeren Ergänzungen seien genannt die in den Abschnitten 6 und 11 angeführten Ergebnisse der mit großen technischen und wissenschaftlichen Mitteln ausgeführten Versuche in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über die spezifische Wärme der hochgespannten Luft und derjenigen im Münchener Laboratorium für technische Physik über den Drosseleffekt, die unsere Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Luft so wesentlich bereichert haben. Hinzugekommen sind die folgenden neuen Abschnitte: 9b. Die adiabatische Zustandsänderung der wirklichen Gase; 10. Der Grundfall der nicht umkehrbaren Zustandsänderungen; 10a. Die Grundgleichungen der unter Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung und mit Reibung verlaufenden Strömung; 14a. Die Beziehungen zwischen Drosselungsabkühlung und spezifischer Wärme; 14b. Die Zustandsgleichung der Luft auf Grund der Drosselungsabkühlung; 52. Die adiabatische Expansionsströmung mit Reibung im zylindrischen Rohr (Lange Leitungen); 64. Die Entropietafel der Gase und technischen Feuergase bis 3000° und am Schluß Abschnitt 65: Die Grundlagen der Dampftabellen und Entropietafeln für den Wasserdampf.

Besonders der letzte Abschnitt des Buches möge den jüngeren Fachgenossen vor Augen führen, welches Maß von Versuchsarbeit aufzuwenden war, um die wissenschaftlichen Grundlagen der Wärmetechnik zu schaffen und sicherzustellen. Forscher aller Kulturvölker sind an dieser Arbeit beteiligt gewesen. Welchen Anteil deutsche Forscher und Forschungsstätten an der Schaffung dieser unvergänglichen Erkenntniswerte gehabt haben, das zeigen die vielen deutschen Namen in diesem Buche. Darauf besonders hinzuweisen, hätte sich früher erübrigt. Heute erachtet der Verfasser dies als Ehrensache und als Pflicht der Dankbarkeit.

Erfurt, im September 1919.

W. Schüle.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Der vorliegende II. Band ist in vier Hauptabschnitte eingeteilt. Der I. Abschnitt bildet die Fortsetzung des letzten Teiles des I. Bandes, in dem die allgemeinen, für alle Arten von Körpern gültigen Grundlehren der Thermodynamik behandelt wurden.

Einleitend wird in den ersten Kapiteln die Bedeutung der verschiedenen Differentiale und Differentialquotienten der Zustandsgrößen mit Hilfe der Zustandsflächen auseinandergesetzt. Alsdann werden die schon von Clausius aufgestellten Beziehungen zwischen den einfachen Zustandsgrößen p, v, T einerseits und der inneren Energie, dem Wärmeinhalt, der Entropie, der zu- oder abgeleiteten Wärmemenge und den spezifischen Wärmen c_p und c_v andererseits entwickelt.

Die Lehre von den spezifischen Wärmen der überhitzten Dämpfe wurde den neueren Erkenntnissen entsprechend ergänzt, und die von Nernst angebahnten grundlegenden Versuche über die spezifischen Wärmen der festen Körper und der Gase bei sehr tiefen Temperaturen in einem besonderen Kapitel behandelt.

Die Anwendung der allgemeinen Gleichungen wird an Sonderfällen erörtert. Unter anderem wird der wahre Wert des Exponenten der adiabatischen Druckvolumenkurve $p \cdot v^m = \text{konst.}$ des überhitzten Wasserdampfs für verschiedene Dampfzustände, insbesondere auch an der Sättigungsgrenze ermittelt.

Eine ausführliche Behandlung wurde ferner den für die Verflüssigung der beständigen Gase so wichtigen Drosselungserscheinungen zuteil. Es war nötig, diesem Gegenstand verhältnismäßig viel Platz einzuräumen, weil sonst eine einigermaßen ins einzelne gehende Theorie der Luftverflüssigung, wie sie im letzten Hauptabschnitt versucht wird, ausgeschlossen erschien. Hier ist die Gelegenheit, wo sich die van der Waalssche Zustandsgleichung, die in der Physik und Physikalischen Chemie ein weit größeres Ansehen genießt als in der Technik, als ein ebenso unentbehrliches wie ausgezeichnetes Hilfsmittel erweist.

Der II. Hauptabschnitt enthält die allgemeinen Lehren über die gesättigten Dämpfe, soweit sie nicht schon im I. Band behandelt sind. Besonders für die Übergänge aus dem Gaszustand in den dampfförmigen und flüssigen Zustand und für die neuerdings auch technisch wichtig gewordenen Erscheinungen der Unterkühlung des Dampfes und des Siedeverzugs der Flüssigkeiten erweist sich wieder die van der Waalssche Gleichung als brauchbare Führerin. Man darf von ihr nur das nicht verlangen, was sie ebensowenig wie irgendeine andere Zustandsgleichung leisten kann, nämlich eine quantitativ genaue Übereinstimmung für alle verschiedenen Stoffe im ganzen Zustandsgebiet. An der Sättigungsgrenze, wo die größten Abweichungen auftreten, versagt ja auch das weit allgemeinere Gesetz der korrespondierenden Zustände am meisten.

Um weiter den Weg zu bahnen für die in späteren Abschnitten folgende Behandlung der neuesten Ergebnisse der chemischen Thermodynamik, war es nötig, auch die Beziehungen zwischen den Verdampfungswärmen und den spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf zu entwickeln. Ihre allgemeinste Form wird durch die Plancksche Gleichung dargestellt, die in neuerer Zeit durch ihre Verwendung zur Berechnung der spezifischen Wärme des überhitzten Dampfs an der Sättigungsgrenze bekannter geworden ist. In ihrer vereinfachten Form, die zuerst entwickelt wird, spielt sie in den thermodynamischen Darlegungen der physikalischen Chemie längst eine bedeutsame Rolle, und sie ist insbesondere für das Verständnis und die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems unerläßlich. Das gleiche gilt von der sogenannten „Dampfdruckkonstanten“, die von Nernst geradezu als „Chemische Konstante“ bezeichnet wird. Die Ermittlung dieser Konstanten bildet den Schluß des II. Hauptabschnitts.

Die Thermodynamik der chemischen Reaktionen bildet den Gegenstand des III. Hauptabschnitts, in dem zunächst die unter dem Namen der Thermochemie bekannten Anwendungen des Energiegesetzes auf chemische Vorgänge entwickelt und an technisch wichtigen Beispielen erläutert werden. Nach dem Satz von der „Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur“, der für die späteren Entwicklungen von größter Bedeutung ist, folgt der Übergang zur Anwendung des II. Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Reaktionen. Wer die Verwandlung der in den Brennstoffen enthaltenen chemischen Energie nur vom Standpunkt des Carnot-Clausiusschen Prinzips kennt, auf Grund dessen die Verwandlung von Wärme in Arbeit nur nach Maßgabe des verfügbaren Temperaturgefälles möglich ist, wie soll der die Behauptung der Physikalischen Chemie verstehen, daß sich z. B. der Heizwert des Kohlenstoffs schon bei gewöhnlichen Temperaturen grundsätzlich vollständig in mechanische Arbeit umsetzen läßt? Wie soll er es mit diesem Prinzip vereinbaren, daß ein ähnlicher Umsetzungsgrad für

Wasserstoff und Kohlenoxyd möglich ist, jedoch nicht bei hohen Temperaturen, sondern bei gewöhnlicher oder tieferer Temperatur? In der Tat darf die Umwandlungsfähigkeit der chemischen Energie keineswegs mit der Umwandlung der Wärmeenergie in mechanische Arbeit gleichgestellt werden. Soll nun der II. Hauptsatz auch auf chemische Prozesse anwendbar sein, so muß er eine gegenüber dem Carnot-Clausiusschen Prinzip erweiterte Fassung erhalten. Man kann wohl diesem Satz, wie es heute üblich ist, von vornherein einen solchen Inhalt geben, daß er auch die chemischen Vorgänge umfaßt. So besteht nach Planck der Kern des II. Hauptsatzes darin, „daß es in der Natur gewisse Prozesse gibt, die durch keinen in der Natur möglichen Vorgang vollständig rückgängig gemacht werden können" und seine mathematische Formulierung darin, daß die Zunahme der Entropie das Kennzeichen und Maß dieser „Irreversibilität" (Nichtumkehrbarkeit) ist. Oder man gibt dem Perpetuum mobile zweiter Art, das man mit dem II. Hauptsatz ausschließt, von vornherein die nötige allgemeine Definition.

Verfasser hat es vorgezogen, die Erweiterung erst da anzubringen, wo sie gebraucht wird und ihren Ursprung hat, nämlich bei den chemischen Reaktionen.

Bei der Anwendung des II. Hauptsatzes auf chemische Vorgänge kann man zwischen zwei Verfahren wählen, die inhaltlich gleich, aber der Form nach sehr verschieden sind. Das erste, anschauliche Verfahren ist das, daß man umkehrbare Kreisprozesse ersinnt, nach denen die stets isothermisch gedachten Reaktionen verlaufen können. Als grundlegende Funktion für die mathematische Behandlung ergibt sich dabei die maximale Arbeitsfähigkeit oder freie Energie der Reaktion. Dieser Wert ist an sich schon von großem technischem Interesse und er kann in sehr anschaulicher Weise hergeleitet werden. Der zweite Weg ist die Einführung des Entropiebegriffs und die rein mathematische Operation mit dieser Größe.

Obwohl nun in der heutigen technischen Thermodynamik die Entropie zu einem vertrauten Werkzeug des Ingenieurs geworden ist, so konnte es doch für den Verfasser keine Frage sein, daß bei der Darstellung der rein chemischen Vorgänge dem ersten Weg, nach Helmholtz, van't Hoff und Nernst, im Interesse des leichteren Verständnisses und der Anschaulichkeit der Vorzug zu geben sei. In der Tat kann man die rein chemische Thermodynamik mit ihren isothermischen Reaktionen ohne jede Verwendung des Entropiebegriffs vollständig behandeln; dieser an sich schwierige Begriff erscheint hier fast als Ballast, ein Umstand, der auch gelegentlich eine Unterschätzung dieser schon ursprünglich von Clausius eingeführten Funktion verschuldet haben mag. Die Sachlage ist hier ganz ähnlich wie bei den isothermischen physikalischen Prozessen der idealen Gase. Bei diesen ist der Entropiebegriff ganz entbehrlich. Sobald jedoch andere als isothermische Prozesse, z. B. adiabatische, bei den idealen Gasen betrachtet werden, wird die Entropie schon zu einem recht nützlichen Werkzeug, dessen sich der Ingenieur von heute gerne bedient. Wenn vollends die überhitzten und gesättigten Dämpfe mit ihren Zustandsänderungen zu behandeln sind, wird die Entropie zu einem geradezu unentbehrlichen Hilfsmittel. Ähnliches würde wohl der Fall sein, wenn beliebige Zustandsänderungen idealer Gase mit gleichzeitigen chemischen Reaktionen oder gar beliebige Änderungen von chemisch reagierenden gesättigten oder überhitzten Dämpfen betrachtet würden. Dies liegt aber heute noch außerhalb der Reichweite der chemischen Thermodynamik.

Nach der Formulierung des II. Hauptsatzes auf Grund der umkehrbaren Vermischung chemisch verschiedener Gase mittels halbdurchlässiger Wände und auf Grund umkehrbarer isothermischer Kreisprozesse folgt die Aufstellung der Helmholtzschen Gleichung, in der beide Hauptsätze vereinigt sind. Im Gange dieser Darlegungen wird auch der Gibbssche Satz von der Entropie der Gasmischungen entwickelt und so wenigstens der Weg gezeigt, auf dem sich der Entropiebegriff in die chemische Thermodynamik einführen läßt.

Es folgt die Anwendung der Grundgesetze auf das chemische Gleich-

gewicht bei Gasreaktionen. Wie chemische Reaktionen thermodynamisch umkehrbar geleitet werden können, wird zuerst am Beispiel der Wasserstoffverbrennung und der Dissoziation des Wasserdampfs gezeigt, die auch zahlenmäßig behandelt wird. Dann wird der allgemeine Ausdruck für das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur (Gleichgewichtskonstante, Reaktionsisotherme) und die maximale Arbeit beliebiger Gasreaktionen entwickelt. Darauf folgt das wichtige Kapitel über den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht (van't Hoffsche Gleichung) und weiter der allgemeine Zusammenhang zwischen Wärmetönung und maximaler Arbeit. Die Unbestimmbarkeit der Konstanten im Ausdruck der maximalen Arbeit auf Grund der beiden Hauptsätze zeigt die Notwendigkeit eines neuen Prinzips. Als solches erscheint das Nernstsche Wärmetheorem, dessen Aufstellung nicht allein den größten Fortschritt der neueren chemischen Thermodynamik darstellt, sondern auch zu den berühmten Untersuchungen über die spezifischen Wärmen bei sehr tiefen Temperaturen bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes geführt hat. Am Beispiel des Schmelzvorganges wird die Bedeutung dieses Prinzips auch für physikalische Vorgänge erläutert, und dabei ergibt sich gleichzeitig die wichtige Tatsache der Unabhängigkeit der Dampfdruckkonstante eines Stoffes von seiner Zustandsform. Dann folgt die Anwendung des Theorems in Verbindung mit dem I. und II. Hauptsatz auf Gasreaktionen und die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten sowie des Absolutwerts der maximalen Arbeit.

Die Vorausberechnung des Verlaufs chemischer Reaktionen ohne direkte chemische Messungen, allein auf Grund der spezifischen Wärmen der reagierenden Stoffe und der Wärmetönung der Reaktion bei einer einzigen Temperatur ist hiermit wenigstens grundsätzlich ermöglicht. Im Anschluß werden die technisch wichtigsten Gasreaktionen, die Dissoziation des Wasserdampfs und der Kohlensäure und das Wassergasgleichgewicht behandelt, sowie auch die heterogenen Reaktionen, mit der Kohlenoxydbildung und der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure als Anwendungsbeispielen. Die graphische Behandlung dieser Reaktionen dürfte wohl hier zum ersten Male durchgeführt sein. Wenn auch zu einer vollständigen Kenntnis der spezifischen Wärmen im Gaszustand bei sehr tiefen Temperaturen heute noch viel fehlt, so war es doch möglich, durch sinngemäße Extrapolationen auf Grund der neuesten Forschungen zu Ergebnissen zu gelangen, die mit den unmittelbaren chemischen Messungen in naher Übereinstimmung stehen. Sollten auch später, wie nicht anders zu erwarten, weitere Versuche über die spezifischen Wärmen Änderungen bringen, so bleibt dennoch der Wert und das Endergebnis dieser Abschnitte erhalten, weil überall der genaue Anschluß an die direkten chemischen Messungen hergestellt wurde. Der Abschnitt schließt mit der zuerst von Nernst gemachten Feststellung, daß die chemische Energie des Kohlenstoffs grundsätzlich so gut wie vollständig in mechanische Arbeit umsetzbar ist, und zwar bei niederen wie bei hohen Temperaturen.

Der IV. Hauptabschnitt endlich enthält ausgewählte Kapitel aus verschiedenen technischen Anwendungsgebieten in zwangloser Reihenfolge. Er beginnt mit einer der ältesten Aufgaben der Thermodynamik, der Kalorimetrie der Kolbendampfmaschine. Hier sind die älteren mit den neueren Methoden verschmolzen; ein neuerdings fast ausschließlich angewendetes graphisches Verfahren erfährt bei dieser Gelegenheit die nötige kritische Würdigung. Ein Versuch des Verfassers an einer Einzylinderdampfmaschine, mit Messung der in den Kondensator übergetretenen Wärme, dient als Beispiel.

Es folgt eine Reihe von Abschnitten, in denen die seither theoretisch wenig beachtete, technisch aber recht wichtige Ausströmung von Gasen und Dämpfen aus Gefäßen ohne Zufluß behandelt wird. Verf. hat früher gezeigt, auf welche Weise die Aus- und Einströmvorgänge bei Dampfmaschinen einer rechnerischen Behandlung zugänglich werden. Auch bei den Gas- und Ölmaschinen bestehen ähnliche Aufgaben, deren vollständige Behandlung in dem knappen Rahmen nicht möglich ist. Insbesondere mußte Verf. von der Behandlung der Auffüllungsvorgänge geschlossener Räume absehen. Durch

ein neues graphisches Verfahren ist endlich auch das schwierig zu behandelnde Gebiet der unterkritischen Druckverhältnisse zugänglicher geworden.

Die Theorie der Verflüssigung der beständigen Gase nach den Verfahren von Claude und von Linde wurde in so eingehender Weise zu behandeln versucht, als es die heutigen physikalischen Grundlagen zulassen; jedenfalls ist der Weg gezeigt, auf welchem eine theoretische Vorausberechnung der verlustfrei gedachten Vorgänge möglich ist, wenn die genaueren physikalischen Grundwerte vorliegen. Die Schwierigkeiten dieses Gegenstandes wachsen erheblich, sobald man von einer nur beschreibenden und erläuternden Darlegung zu bestimmten formelmäßigen Ermittlungen übergehen will, wie es hier geschehen ist. Ohne die oben erwähnten, vorbereitenden Abschnitte wäre dies nicht möglich gewesen.

Im 56. Abschnitt wird die Theorie des Kraftgasgenerators in knapper und zum Teil neuartiger Form behandelt. Absichtlich hat sich Verf. auf die Energieverhältnisse und die aus ihnen folgenden Beziehungen für die Grenzen der Zusammensetzung des Gases, den Wasser- und Luftbedarf und den thermochemischen Wirkungsgrad beschränkt und von Betrachtungen über das chemische Gleichgewicht, das ja höchstens in der Gasphase besteht, abgesehen.

Die letzten Abschnitte des Buches sind den Verbrennungsvorgängen gewidmet, deren hohe technische Bedeutung heute mehr denn je anerkannt werden muß. Die Entzündungstemperatur, die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasgemischen in Röhren und in Gefäßen, die Explosionswelle, die örtlichen Druck- und Temperaturüberschreitungen infolge von Teilexplosionen werden auf Grund der älteren und neueren Versuche behandelt. Verf. möchte nicht versäumen, hervorzuheben, daß ihm hier die klassischen Arbeiten von Mallard und Le Chatelier mit ihren durch Klarheit der Darstellung wie durch Fülle der Ergebnisse gleich ausgezeichneten Darlegungen als Führer gedient haben. Auch die neueren, besonders von deutschen und englischen Forschern stammenden Ergebnisse sind so weit wie möglich verarbeitet. Die aktuelle Frage der sog. Oberflächenverbrennung wird in diesem Zusammenhang ebenfalls behandelt.

Den Schluß des Buches bilden die Kapitel über die Gasturbine. Hier konnte Verf. sich nicht entschließen, etwa die bisher entwickelten Theorien über denkbare Arbeitsprozesse zusammenfassend zu behandeln. Wenn irgendwo, so besteht bei der Gasturbine das Wort von der grauen Theorie in gewisser Weise zu Recht. Nach einer kurzen Beschreibung der beiden Systeme, die bisher allein zu greifbaren Ergebnissen geführt haben, werden die theoretischen Grundlagen der Explosionsturbine, als dem bisher noch erfolgreichsten und technisch am meisten vervollkommneten System eingehend gewürdigt. Dann wird der Prozeß der mit Vorverdichtung und Regenerator arbeitenden Holzwarth-Turbine behandelt. Verf. kommt zu einem in thermischer Hinsicht für dieses Verfahren günstigen Ergebnis.

Der weitergehende Ausbau der chemischen Thermodynamik, der sich zum Teil erst während der Bearbeitung ergab, und der immer mehr beschleunigte Fortschritt der in Betracht kommenden Wissenschaftsgebiete waren die Ursache, daß eine Reihe weiterer technisch wichtiger Anwendungen, die dem Verfasser als Ingenieur am Herzen lagen, vorläufig zurückgestellt werden mußte.

Wie im I. Band, so hat Verfasser auch hier Wert darauf gelegt, in zahlreichen Fußbemerkungen auf die Originalarbeiten zu verweisen.

Eine größere Zahl normaler Indikatordiagramme in beiden Bänden entstammt der Dampfmaschine und Gasmaschine des Maschinenlaboratoriums der Königlichen höheren Maschinenbauschule zu Breslau.

Der Anhang enthält zwei früher vom Verfasser veröffentlichte Dampftabellen für Wasserdampf von sehr hohem Druck, sowie einige kleinere Zahlentafeln und eine J-S-Tafel für Wasserdampf bis zum kritischen Druck, die in erheblich größerem Maßstab als an der Stelle ihrer ersten Veröffentlichung gezeichnet ist.

Breslau, im Februar 1914.

W. Schüle.

Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeine Thermodynamik homogener Körper, insbesondere der wirklichen Gase und der überhitzten Dämpfe.

Seite

1. Die Zustandsgrößen und ihr allgemeiner Zusammenhang auf Grund der Zustandsgleichungen; Phasen; Zustandsflächen und Zustandstafeln. Die partiellen Differentialquotienten der Zustandsgrößen 1
2. Beliebige Zustandsänderungen. Die vollständigen Differentiale und Differentialquotienten der Zustandsgrößen. Zusammenhang der partiellen Differentialquotienten einer Zustandsfläche untereinander . . . 7
3. Ausdehnungs-, Spannungs- und Kompressibilitätskoeffizient 11
4. Zusammenhang der Zustandsflächen mit den Zustandstafeln 13
5. Die allgemeinen Beziehungen der Zustandsgrößen p, v, T, U, J, S untereinander und zu den spezifischen Wärmen c_p und c_v auf Grund des I. und II. Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie 15

   Die Änderung der inneren Energie U, des Wärmeinhalts J, der Entropie S und die zugeführte Wärme Q, ausgedrückt durch p, v, T, c_p und c_v,

   a) wenn v und T unabhängig veränderlich sind; Anwendung auf ideale und wirkliche Gase 19

   b) wenn p und T unabhängig veränderlich sind 23

   c) wenn p und v unabhängig veränderlich sind 26
6. Allgemeines Verhalten der spezifischen Wärmen c_p und c_v. Unterschied von c_p und c_v. Abhängigkeit vom Druck und Volumen bei gleicher Temperatur. Veränderlichkeit auf Grund der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Vergleich mit neueren Versuchen 29
7. Die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen. Frühere Anschauungen. Versuche von Nernst an festen Körpern. Formeln für die spezifische Wärme fester Körper. Spezifische Wärme der Gase bei sehr tiefen Temperaturen 40
8. Berechnung des Volumens überhitzter Dämpfe aus dem Volumen im Gaszustande mit Hilfe der spezifischen Wärmen c_p. Zustandsgleichungen 47
9. Die Zustandsbeziehungen des Wasserdampfs nach Eichelberg auf Grund der Münchener Messungen der spezifischen Wärme. Die spezifische Wärme c_p, das Volumen v, der Wärmeinhalt i und die Entropie S als Funktionen von p und T. Verschiedene Zustandsänderungen des überhitzten Dampfs 50

9a. Die adiabatische Zustandsänderung der wirklichen Gase und überhitzten Dämpfe nach van der Waals 60

Seite

Ia. Nicht umkehrbare Vorgänge.

10. Grundfall und Grundbeziehungen für nicht umkehrbare Zustandsänderungen. Nicht umkehrbare adiabatische Ausdehnung beliebiger Körper. Der Arbeitsverlust. Die Zunahme der Entropie. Ausdruck des II. Hauptsatzes für nicht umkehrbare Zustandsänderungen. Sonderfall der Gase. — Nicht umkehrbare Ausdehnung mit Wärmezufuhr. Der Arbeitsverlust. Die Änderung der Entropie. Wirkungsgrad der nicht umkehrbaren Zustandsänderungen. Grad der Nichtumkehrbarkeit (Irreversibilität) 65

10a. Die Grundgleichungen der unter Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung und mit Reibungswiderständen verlaufenden Strömung. Darstellung im Wärmediagramm. Besondere Fälle 73

11. Der Temperaturfall bei der Drosselung wirklicher Gase und überhitzter Dämpfe (Kühleffekt). Versuchswerte. Aufhören der Kühlwirkung (Nullwirkung). Wärmeeffekt der Drosselung 78

12. Die Grenze zwischen dem Kühleffekt und Wärmeeffekt der Gasdrosselung auf Grund der Zustandsgleichung von van der Waals. Lage der Umkehrzustände (Inversionspunkte) zum kritischen Punkt. Absolutwerte der Umkehrtemperaturen und Umkehrdrücke. Verhalten der wirklichen Gase 86

13. Werte des Drosselungskoeffizienten α aus der Zustandsgleichung von van der Waals. Vergleich mit Versuchswerten. Drosselung im Überhitzungsgebiet bis zur Sättigungsgrenze 89

14. Graphische Übersicht über die Werte des Drosselungskoeffizienten in verschiedenen Körperzuständen und für verschiedene Körper. Vergleiche mit den Versuchen. Abhängigkeit der Drosselkoeffizienten von der Temperatur bei gleichem Drucke. Die Drosseltafeln 92

14a. Drosselungsabkühlung und spezifische Wärme. Gleichung von C. v. Linde. Gleichungen von Davis und R. Plank 97

14b. Die spez. Wärme c_p der Luft bei Drücken bis 215 at und Temperaturen von $+60^0$ bis -110^0 auf Grund der Drosselungsversuche von Bradley und Hale 101

14c. Die Zustandsgleichung der Luft auf Grund der Drosselungsabkühlung. Zustandsgleichungen von R. Plank und von Jakob 104

II. Der Übergang der Gase, überhitzten Dämpfe und Flüssigkeiten in den Sattdampf-Zustand und umgekehrt.

15. Der Übergang der Gase in den Flüssigkeitszustand auf Grund der Gleichung von van der Waals. Gesetz der übereinstimmenden (korrespondierenden) Zustände. Dampfspannungskurven 108

15a. Vergleich der van der Waalsschen Zustandsgleichung mit dem mittleren Verhalten der wirklichen Gase. Mittlere empirische Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes. Die allgemeine Zustandsgleichung und die besonderen Zustandsgleichungen von A. Wohl. Die Zustandsgleichung des überhitzten Wasserdampfs von Wohl . . 115

16. Überhitzte Flüssigkeit und unterkühlter Dampf. Siedeverzug. Unterkühlter Sattdampf 125

17. Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme und den spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und überhitztem Dampf. Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur 130

Seite

a) für geringe Dampfdichten 130
b) für beliebige Dampfzustände (M. Plancksche Gleichung) . . . 132
17a. Allgemeine Beziehungen zwischen dem Sättigungszustand und dem Flüssigkeits- und Gaszustand 135
18. Dampfdruck über flüssigen und festen Körpern. Verdampfungswärme und Sublimationswärme. Dampfdruckkonstante. (Chemische Konstante $\mathfrak{C}$ nach Nernst.) Graphische Berechnung des Eisdampfdrucks und der chemischen Konstanten des Wasserdampfs 137

III. Thermodynamik chemischer Reaktionen.

19. Physikalische, chemische und chemisch-physikalische Zustandsänderungen 151

Der I. Hauptsatz bei chemischen Reaktionen.

20. Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Vorgänge. Chemische Energie. Wärmetönung. Abhängigkeit der Wärmetönung von der geleisteten Arbeit. Wärmetönung W_v bei konstantem Volumen und W_p bei konstantem Druck 153
21. Gesetz der konstanten Wärmesummen (Heßsches Gesetz). Bildungswärme. Anwendungen: Bildungswärme von Kohlenoxyd; Thermochemischer Wirkungsgrad des Luftgas-Generators; Bildungswärme des Methans; Heizwert natürlicher Brennstoffe. Negative Bildungswärme. Dissoziationswärme 159
22. Abhängigkeit der Wärmetönungen W_v und W_p vom Aggregatzustand der reagierenden Stoffe 164
23. Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur. Temperaturkoeffizient der Wärmetönung. Graphische Berechnung der Wärmetönung bei verschiedenen Temperaturen. Beispiel der Kohlenstoff-Verbrennung 165

Der II. Hauptsatz bei chemischen Reaktionen.

24. Vermischung von Gasen und Trennung von Gasgemengen auf umkehrbarem Wege. Prinzip der halbdurchlässigen (semipermeablen) Wände 170
25. Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne Temperaturgefälle. Erweiterung des II. Hauptsatzes für die chemischen Vorgänge 176
26. Änderung der Entropie bei der Vermischung von zwei oder mehr Gasen. Satz von Gibbs 178
27. Maximale Arbeit isothermischer chemischer Reaktionen 180
28. Größte Arbeitsfähigkeit der Wärme beim Temperaturfall. Änderung der maximalen Arbeit isothermischer Reaktionen mit der Temperatur. Allgemeiner mathematischer Ausdruck des II. Hauptsatzes für isothermische Reaktionen. Maximale Arbeit und Entropie 182
29. Vereinigung des I. und II. Hauptsatzes für isothermische Reaktionen. Gleichung von Helmholtz 187
30. Begriff des chemischen Gleichgewichts 189
31. Gleichgewichtsbedingung für Gasreaktionen bei konstanter Temperatur. Die Gleichgewichtskonstanten K_p und K_c. Reaktionsisotherme. Maximale Arbeit. (Wasserdampfreaktion) 191
32. Dissoziation des Wasserdampfs. Gleichgewichtskonstante K_p und Dissoziationsgrad α. Dissoziationsgrade bei gleicher Temperatur,

Seite

aber verschiedenen Drücken. Maximale Arbeit der Wasserstoff-Verbrennung. Isothermische Druck-Volumen-Kurve von dissoziierendem Wasserdampf 198

33. Das isothermische Gleichgewicht bei beliebigen Gasreaktionen (Massenwirkungsgesetz, Reaktionsisotherme). Gleichgewichtskonstante K_p. Maximale Arbeit bei gleichen und bei ungleichen Anfangsdrücken (Konzentrationen) der reagierenden Gase 202

34. Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur. Van't Hoffsche Gleichung. Allgemeine Folgerungen für den Verlauf chemischer Reaktionen bei bekannter Wärmetönung. Änderung der maximalen Arbeit mit der Temperatur bei konstantem Druck . . . 206

35. Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten bei beliebigen Temperaturen aus ihrem Wert bei einer Temperatur. Beispiel des Wasserdampfs 209

36. Zusammenhang zwischen maximaler Arbeit und Wärmetönung. Die thermodynamisch unbestimmte Konstante der maximalen Arbeit. Notwendigkeit eines neuen Prinzips 211

37. Allgemeiner Verlauf der Wärmetönung W_p und der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionen zwischen festen Stoffen. W_p und $\mathfrak{A}$ im absoluten Nullpunkt der Temperatur . . . 213

Das Nernstsche Wärmetheorem (III. Wärmesatz).

38. Das Nernstsche Wärmetheorem oder der III. Wärmesatz. Wert der thermodynamisch unbestimmten Konstante bei Reaktionen zwischen kondensierten Stoffen. Anwendung auf den Schmelzvorgang. Dampfdruckkonstante für feste und flüssige Körper. Schmelztemperatur 216

39. Das Nernstsche Wärmetheorem bei Gasreaktionen. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p und der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ aus den thermischen Größen: spezifische Wärme, Wärmetönung, Verdampfungswärme und Dampfdruckkonstante. Wert der thermodynamisch unbestimmten Konstante für Gasreaktionen 222

40. Die praktische Ausführung der Berechnung spezieller chemischer Gas-Gleichgewichte auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems. Allgemeines graphisches Verfahren 225

41. Dissoziation der Kohlensäure (bis 3000° abs.) 229

42. Dissoziation des Wasserdampfs (bis 3000° abs.) 234

43. Das Wassergas-Gleichgewicht (bis 2500° abs.) 239

Anwendung des II. und III. Wärmesatzes auf Reaktionen zwischen Gasen und festen oder flüssigen Stoffen (Heterogene Reaktionen).

44. Wert der Gleichgewichtskonstanten und der maximalen Arbeit bei heterogenen Reaktionen 243

45. Die Kohlenoxydbildung 246

46. Verbrennungsgleichgewicht und maximale Arbeit des festen (amorphen) Kohlenstoffs. Identität von maximalem Arbeitsgewinn und Heizwert beim Kohlenstoff 250

IV. Chemisch-Physikalische Zustandsänderungen.

47. Begriff und Wesen der chemisch-physikalischen Zustandsänderungen. Die verschiedenen Fälle der Zustandsänderungen dissoziierender Gasgemische 253

Seite

48. Die Bedingungen des Verbrennungs- und Dissoziations-Gleichgewichts 254
49. Die allgemeine Zustandsgleichung (Gasgleichung) dissoziierender Gemische 258
50. Die Wärmegleichung und die Entropie dissoziierender Gemische 261
51. Grundgleichungen für die beliebige Zustandsänderung dissoziierender Gemische 264
52. Die Zustandsänderung mit gleichbleibendem Dissoziationsgrad und ihr Entropie-Temperatur-Diagramm 265
53. Die isothermische Zustandsänderung dissoziierender Gemische 269
54. Die Zustandsänderung dissoziierender Gemische bei gleichbleibendem Druck. Verlauf der Entropie-Temperaturkurven 272
55. Die Zustandsänderung dissoziierender Gemische bei gleichbleibendem Raum. Verlauf der Entropie-Temperaturkurven 275
56. Die adiabatische Zustandsänderung dissoziierender Gemische. Grundgleichungen. Die Druck-Volumen-Kurven. Die Druck-Temperatur-Kurven. Die Änderung des Dissoziationsgrads bei der Ausdehnung und Verdichtung. Die Arbeit 279
57. Die Entropie-Temperatur-Tafel der reinen dissoziierenden Kohlensäure. Die adiabatische Zustandsänderung 286
58. Dissoziierende Gemische mit chemisch indifferenten Beimengungen. (Verdünnte dissoziierende Gemische) 291
59. Entropie-Temperaturtafel des dissoziierenden Gemisches aus 21 Raumteilen Kohlensäure und 79 Raumteilen Stickstoff (Feuergas des Kohlenstoffs) 299
60. Dissoziation der Feuergase des Kohlenstoffs bei überschüssigem Sauerstoff oder Kohlenoxyd (Luftüberschuß oder Luftmangel). Verdünntes Feuergas mit Sauerstoff- oder CO-Überschuß 302
61. Die Verbrennungstemperaturen mit Rücksicht auf die Dissoziation der Feuergase. Kohlenoxyd mit O_2 beim Druck von 1 at; Kohlenstaub (C) mit Sauerstoff bei 1 at und mit der theoretischen Luftmenge bei 1 at und bei gleichbleibendem Raum; Luft-Generatorgas mit der theoretischen Luftmenge bei 1 at ohne und mit Vorwärmung und bei konstantem Volumen 306

V. Die Grundlagen der Entropietafeln für Feuergase und für Wasserdampf.

62. Entropie-Temperatur- und Wärmemengen-Tafel für Luft, zweiatomige Gase, Kohlensäure und Wasserdampf im Gaszustand, sowie für technische Feuergase zwischen 0° und 3000° 312
63. Die Grundlagen der Dampftabellen und Entropietafeln für Wasserdampf bis zum kritischen Zustand 326

VI. Ausgewählte Abschnitte aus verschiedenen Gebieten.

64. **Kalorimetrie der Dampfmaschine** 340
    a) Übersicht und Einleitung. Die wirklichen Vorgänge und der gedachte Kreisprozeß 340
    b) Das Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses und die Expansionsperiode. Versuch an einer Einzylinder-Ventildampfmaschine mit Kondensation. Indikatordiagramm und Wärmediagramm 343

Seite

c) Die Ausströmperiode. Die wirklichen Vorgänge. Beispiele. Die vom Dampf den Wänden entzogene Wärme. Vergleich der wirklichen Vorgänge mit denen im gedachten Kreisprozeß. Nichtübereinstimmung der Wärmediagrammfläche mit der wahren Wärmemenge 348
d) Die Kompressionsperiode 354
e) Die Einströmperiode. Die wirklichen Vorgänge. Beispiel. Vergleich mit dem gedachten Kreisprozeß. Nichtübereinstimmung der Wärmediagrammfläche mit der wahren Wärme 356
f) Übersicht über die Wärmeverwendung in dem unter a bis e behandelten Versuch an einer Einzylinderdampfmaschine . . . 360
65. Dampfmaschinen für überhitzten Wasserdampf von 60 at nach Wilhelm Schmidt 361

Entleerungszeit von Gefäßen ohne Zufluß.

66. Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß. Übersicht über die möglichen Fälle und die Rechnungsgrundlagen 366
67. Allgemeine Grundgleichung für die Änderung des Druckes mit der Zeit während der Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß 370
68. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V durch eine Mündung von unveränderlichem Querschnitt F 372
A. Hochdruckgebiet 372
B. Niederdruckgebiet. Allgemeine Formel. Graphische Lösung. Rechentabelle. Zur analytischen Lösung. Sehr kleine Druckunterschiede 374
C. Gesamte Entleerungszeit vom Beginn der Ausströmung im Hochdruckgebiet bis zu ihrem Ende im Niederdruckgebiet 380
69. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt. Lösung im Hochdruckgebiet. Lösung im Niederdruckgebiet. Beispiele: Auslaßschlitze bei Gleichstromdampfmaschinen und Zweitakt-Gasmaschinen 382
69a. Entleerung eines Gefäßes mit veränderlichem Rauminhalt durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt. Lösung im Hochdruckgebiet. Beispiele: Auslaßsteuerungen von Dampfmaschinen. Ausströmkoeffizienten von Steuerungen 390

Verflüssigung der Gase und Trennung von Gasgemischen.

70. Der Idealprozeß der Gasverflüssung 395
71. Das Verflüssigungsverfahren nach Claude. Allgemeine Beschreibung. Der Vorgang im Wärmediagramm. Verhältnis der verflüssigten Menge zur nicht verflüssigten. Die Temperaturen im Expansionszylinder während des Beharrungszustandes. Der Arbeitsaufwand. Beispiel. Bemerkungen 399
72. Das Verflüssigungsverfahren nach Linde 407
a) Einleitung. Formeln für den Drosseleffekt. Volum-Temperaturtafel mit Drosselkurven bis zur Dampf- und Flüssigkeitsgrenze. Vergleich mit dem Anlaufversuch an einer Lindeschen Maschine 407
b) Erreichung sehr tiefer Temperaturen durch wiederholte Drosselung. Die Regenerativ-Methode. Darstellung des Anlaufs im Volumen-Temperatur-Diagramm. Arbeitsaufwand 409

Seite

c) Die Verflüssigung im Beharrungszustand der Lindeschen Maschine. Die Drosselkurve des Beharrungszustandes. Der verflüssigte Bruchteil der Druckluft. Die durch den Gegenstromapparat zurückkehrende Menge. Die Temperatur vor dem Drosselventil. Beispiel. Der Arbeitsbedarf im Beharrungszustand. Beispiel. Vorkühlung. Das Lindesche Hochdruckverfahren . . . 413

73. Die Trennung von Gasgemischen. Das ideale Verfahren. Trennung durch Destillation und Rektifikation der verflüssigten Gemische. Verfahren nach Linde. Verfahren nach Claude 419

Der Kraftgas-Prozeß.

74. Der Kraftgas-Prozeß. Verfahren. Allgemeine Betriebsbedingungen und daraus folgende Bedingungen für die Zusammensetzung des Kraftgases, den Luft- und Wasserverbrauch und den thermochemischen Wirkungsgrad η_{ch}. Größtwert von η_{ch} für gegebenes Ausnützungsverhältnis der Abhitze. Grenzwerte der Zusammensetzung 426

Verbrennungsvorgänge.

75. Die Entzündungstemperatur. Verschiedenartige Versuchsmethoden. Versuchsergebnisse mit gasförmigen, flüssigen und festen Brennstoffen 436

76. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasgemischen in Röhren. Die zwei ersten Grundgesetze der Entflammung in Röhren nach Mallard und Le Chatelier. Die Berthelotsche Explosionswelle 443

77. Verbrennungsgeschwindigkeit im geschlossenen Gefäß. Ältere und neuere Versuche in zylindrischen und kugelförmigen Gefäßen. Vorgänge bei der Ausbreitung der Flamme. Ungleiche Temperaturverteilung. Schallschwingungen. Fehlen der Explosionswelle im Gefäß. Überschreitungen der normalen Werte der Verbrennungstemperatur und des Verbrennungsdrucks nach Versuchsergebnissen von Mallard und Le Chatelier. Berechnung der lokalen Drucküberschreitungen bei teilweise explosiver Verbrennung. Der Einfluß der inneren Bewegung (Wirbelung) einer Gasmischung auf die Verbrennungsdauer 449

78. Die Oberflächenverbrennung oder flammenlose Verbrennung 462

Die Gasturbine.

79. Wesen und bisherige Erfolge der Gasturbine. Die Armengaudsche Gleichdruckturbine und die Holzwarthsche Explosionsturbine 464

80. Die verfügbare Strömungsenergie bei der Entleerung eines mit erhitzten und gespannten Gasen angefüllten Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt. Grundaufgabe der Explosionsturbine. Verbrennungsdruck und Verbrennungstemperatur. Heizprozeß und motorischer Prozeß 467

Die Ausströmungsenergie für:

a) Adiabatische Ausdehnung im Innern des Gefäßes 468

b) Entleerung der Kammer mit Wärmeaustausch zwischen Gas und Gefäßwänden 471

81. Der Idealprozeß der Holzwarthschen Gasturbine. Allgemeines Verfahren. Verfügbare Strömungsenergie bei teilweiser und vollstän-

Seite

diger Entleerung. Darstellung im Druck-Volumendiagramm und im Wärmediagramm. Thermische Wirkungsgrade bei verschiedenen Verdichtungsgraden. Höhe der mit Hilfe der Abhitze (Regenerierung) erreichbaren Verdichtung 477

82. Die in der Holzwarth-Gasturbine auftretenden Temperatur- und Drucksteigerungen und Ausströmungsgeschwindigkeiten der Feuergase. Die verlustfreien und die unter Berücksichtigung der Verluste zu erwartenden Arbeitswerte und Ausnützungsverhältnisse. Die erforderlichen Spülluftmengen 482

83. Das gemischte Explosions- und Gleichdruckverfahren für Öl- und Gasturbinen nach Holzwarth 498

Tafeln im Text.

Tafel I. Druck-Volumentafel mit Isothermen nach van der Waals . . . 110
„ II. Temperatur-Volumentafel nach van der Waals mit Drosselkurven 408
„ V. Entropie-Temperatur-Tafel der mit 79 Raumteilen Stickstoff verdünnten dissoziierenden Kohlensäure 300

Anhang.

Tabelle I. Gesättigter Wasserdampf von 20 bis 224,2 kg/qcm 503
„ II. Gesättigter Wasserdampf von 200° bis 374° C 504
„ III. Entropie des flüssigen Wassers 505
„ IV. Spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfs bis 550° bei Drücken von 0,5 bis 30 at nach O. Knoblauch und E. Raisch (Münchener Laboratorium für Technische Physik) 505
„ V. Mittlere spezifische Wärmen des überhitzten Wasserdampfs zwischen Sättigungstemperatur und t^0 (bis 550°) bei Drücken von 0,5 bis 30 at nach O. Knoblauch und E. Raisch (Münchener Laboratorium für Technische Physik) 506
„ VI. Theoretische Werte der nutzbaren Wärmegefälle für 1 kg Dampf und der thermischen Wirkungsgrade von Dampfturbinen und Kolbendampfmaschinen.
A. Gesättigter Dampf: a) Dampfturbinen, b) Kolbendampfmaschinen 506
B. Überhitzter Dampf von 350° 507
„ VII. Wärmetönungen chemischer Reaktionen 507
Alphabetisches Sachverzeichnis 508

Tafeln im Anhang.

Tafel III. IS-Tafel für Wasserdampf bis zum kritischen Druck.
„ IV. Entropie-Temperatur- und Wärmemengen-Tafel für Gase und Feuergase bis 3000° C.

Berichtigungen.

Seite 12 Zeile 7 von oben: statt $\frac{1}{273} = \alpha_v$ lies $\frac{1}{273} = \alpha_p$.

„ 136. In Fig. 36 oben fehlt neben T_s rechts der Buchstabe A.

„ 148 Zeile 12 von oben: statt $T - 273$ lies $T = 273$.

„ 164 Zeile 11 von unten: statt $-r_1 \Re_{cal} T$ lies $-n_1 \Re_{cal} T$.

„ 167 Zeile 11 von unten: statt $-m_1 c_1'$ lies $-m_1' c_1'$.

„ 179 Zeile 12 von oben: statt Gl. 2 lies Gl. 3.

„ 179 Zeile 22 von oben: Die Worte „identisch mit Gl. 2“ sind zu streichen.

„ 192 Zeile 8 von unten: statt Volumen lies Druck.

„ 205 Zeile 10 von unten: statt K^p lies K_p.

„ 236 Zeile 14 von unten: statt $p^0_{H_2O}$ lies p_{H_2O}.

„ 273 Zeile 13 von unten: statt $u \cdot \alpha_0$ lies und α_0.

„ 355 Zeile 11 von oben: statt G_{III} lies Q_{III}.

„ 359 Zeile 4 von oben: statt Deckseite lies Deckelseite.

„ 365 Zeile 17 von unten: statt Arbeit lies Wärme.

„ 381 Zeile 12 von oben: statt $\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{m-1}{2m}}$ lies $\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{m-1}{2m}}$.

„ 384 Zeile 10 von unten: statt $\left(\frac{p_a}{p_{ikr}}\right)^{\frac{m-1}{2m}}$ lies $\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{m-1}{2m}}$.

„ 388 Zeile 9 von unten: statt $\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1}$ lies $\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{0,1}$.

„ 389 Zeile 4 und 11 von oben: statt $\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1}$ lies $\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{0,1}$.

„ 389 Zeile 8 von unten: statt $\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1} = 1$ lies $\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{0,1} = 1{,}131$.

„ 389 Zeile 5 von unten: statt $\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1}$ lies $\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{0,1}$
und statt 0,979 lies 1,131.

„ 389 Zeile 4 von unten: statt 0,041 lies 0,047
und statt 0,072 lies 0,078.

„ 397 Zeile 19 von unten: lies Kompressorarbeit.

„ 411 Zeile 3 von oben: statt $\Delta_0 t$ lies $\Delta_1 t$.

I. Allgemeine Thermodynamik homogener Körper, insbesondere der wirklichen Gase und der überhitzten Dämpfe.

1. Die Zustandsgrößen und ihr allgemeiner Zusammenhang auf Grund der Zustandsgleichungen; Phasen; Zustandsflächen und Zustandstafeln. Die partiellen Differentialquotienten der Zustandsgrößen.

Der Druck p, das spezifische Volumen v und die Temperatur T sind die drei Größen, durch welche der Zustand eines Körpers am einfachsten bestimmt und am klarsten gekennzeichnet wird, weil sie sämtlich meßbar sind. Zwischen diesen drei Größen besteht ein jedem Körper eigentümlicher, allgemeiner Zusammenhang derart, daß je zwei dieser Größen die dritte bestimmen. Nimmt man z. B. den Druck und die Temperatur eines beliebigen überhitzten Dampfes als gegeben an, so gibt es nur ein einziges Volumen, das die Gewichtseinheit des Körpers in diesem Zustand annehmen kann. Für die verschiedensten gleichzeitigen Werte von p und T ist v bestimmt aus einer Gleichung

$$v = f(p, T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dabei ist f eine dem Körper eigentümliche, stetige Funktion der beiden als unabhängige Veränderliche anzusehenden Größen p und T und Gl. 1 heißt die Zustandsgleichung.

Man kann aber ebensogut den Druck p und das Volumen v dieses Körpers als gegeben ansehen (mathematisch als „unabhängige Veränderliche“ betrachten), dann gibt es nur eine bestimmte Temperatur für gleichzeitige Werte von p und v gemäß

$$T = f(p, v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Diese Gleichung ist nur eine andere Form von Gl. 1 und geht aus dieser durch Auflösung nach T hervor. Eine dritte Form ist

$$p = f(v, T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

mit v und T als unabhängigen Veränderlichen.

Der gleiche Körper kann in verschiedenen Aggregatzuständen und im festen Aggregatzustand in verschiedenen chemischen Modifikationen auftreten. Diese verschiedenen Erscheinungsformen werden auch als „Phasen“ bezeichnet.

So kann z. B. das Wasser bei gegebenem p und T entweder dampfförmig oder tropfbar flüssig, u. U. auch fest sein. Es kann also zwei oder mehr Werte von v für jedes p, T geben. Diese könnten zwar aus einer und derselben Funktion Gl. 1 hervorgehen, wenn die Gleichung $F(p, v, T) = o$ nach v von höherem als dem ersten Grad ist, wie z. B. die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Es hat sich jedoch gezeigt, daß solche Funktionen, die ein Ausdruck für den kontinuierlichen Zusammenhang zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase sind, zwar die allgemeine Sachlage zutreffend wiedergeben können; aber zahlenmäßig pflegt an der Übereinstimmung mit den Versuchswerten viel zu fehlen. Noch weniger vermögen sich die festen und flüssigen Phasen einer gemeinsamen Funktion zu fügen.

Für jede Phase gilt im allgemeinen eine besondere Zustandsgleichung. Ein und derselbe Körper kann im gleichen Raume in verschiedenen Phasen gleichzeitig vorhanden sein, und zwar nicht bloß vorübergehend, sondern auch dauernd, oder wie man sagt „im Gleichgewicht" der Phasen untereinander. Im feuchten Dampf z. B. bestehen die flüssige und gasförmige Phase nebeneinander; in einem Gemisch aus Wasser, Eis und Dampf die flüssige, feste und gasförmige; in einem geschlossenen Raum können Eis und der durch Sublimation (Verdampfung) des Eises gebildete gasförmige Dampf dauernd nebeneinander bestehen. Für solche „heterogene" Körper gelten die Zustandsgleichungen der homogenen Körper oder der Gemische von solchen (z. B. Gasgemische) nicht mehr. Das gleichzeitige Bestehen (die „Koexistenz") zweier oder mehrerer Phasen im Dauerzustand nebeneinander ist vielmehr an bestimmte „Gleichgewichtsbedingungen" gebunden oder überhaupt unmöglich. So kann feuchter Dampf im Gegensatz zum überhitzten immer nur den einen Druck besitzen, der ihm bei der betreffenden Temperatur gemäß der Dampfspannungskurve zukommt. Statt Gl. 3 gilt die Beziehung

$$p = f(T).$$

Das Volumen kann ferner innerhalb bestimmter Grenzen beliebige Werte annehmen (je nach dem Feuchtigkeitsgrad). Statt Gl. 1 gilt nach Bd. I

$$v_s = \varphi(T), \text{ und } v = x v_s + (1 - x)\sigma$$

worin die Funktien $\varphi(T)$ nicht aus $f(T)$ hergeleitet werden kann.

Das gleichzeitige Bestehen von Eis, Wasser und Dampf im Dauerzustand ist überhaupt nur für einen einzigen Druck und eine einzige Temperatur möglich.

In Mischungen chemisch verschiedener Körper bezeichnet man als Phasen diejenigen festen, flüssigen oder gasförmigen, in sich homogenen Teile der Mischung, die räumlich unterscheidbar und somit mechanisch trennbar sind. Eine Mischung kann grundsätzlich beliebig viele feste oder flüssige Phasen, aber nur eine Gasphase enthalten, da die Einzelgase nicht unvermischt nebeneinander bestehen können.

Bildlich läßt sich die Zustandsgleichung der homogenen Körper nach Gl. 1, 2 und 3 darstellen, indem man p, v, T als Koordinaten eines räumlichen rechtwinkligen Koordinatensystems aufträgt. Man erhält dann eine verwundene Fläche, die Zustandsfläche, Fig. 1; die drei Koordinaten eines jeden auf ihr liegenden Punktes stellen zusammengehörige Werte von p, v, T dar. Fig. 1 entsteht wie folgt. Denkt man sich zunächst T konstant, so ergibt sich ein Zusammenhang zwischen p und v allein nach Gl. 1 oder 2,

die isothermische Druck-Volumenkurve in der vordersten Vertikalebene Fig. 1 (bei Gasen und überhitzten Dämpfen hyperbelartige Kurven). Einer anderen Temperatur entspricht nicht nur eine andere Vertikalebene, in der die Isotherme liegt, sondern auch eine andere Lage der Isotherme in ihrer Ebene. Fig. 1 enthält eine ganze Schar von Isothermen; die krumme Fläche, auf der alle liegen, ist eben die Zustandsfläche.

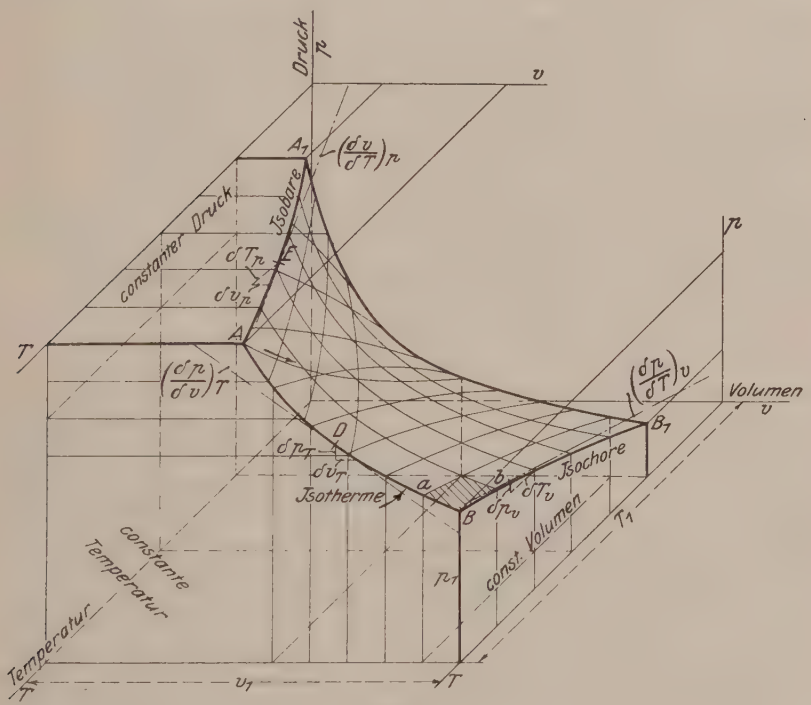


Fig. 1.

Weiter kann man statt der Temperatur den Druck p konstant setzen, etwa gleich dem Wert für den Punkt A der Isotherme AB. Es ergibt sich dann nach Gl. 3 eine Beziehung zwischen v und T allein, dargestellt durch eine Kurve AA_1 in der oberen wagrechten Ebene $p =$ konst.; dies ist die Isobare, die Kurve, die angibt, wie sich das Volumen mit der Temperatur ändert bei unveränderlichem Druck (für ideale Gase das Gay-Lussacsche Ausdehnungsgesetz, dargestellt durch eine gerade Linie). Tieferen Drucken entsprechen tiefere v, T-Ebenen und anders gelegene Isobaren, von denen in Fig. 1 einige gezeichnet sind.

Endlich kann man das Volumen v unverändert lassen, etwa gleich dem Volumen, das dem Punkt B der Isotherme AB entspricht. Man erhält dann die Kurve gleichen Volumens oder Isochore

BB_1, die angibt, wie sich der Druck mit der Temperatur bei unveränderlichem Raum ändert. Jedem anderen Volumen entspricht eine andere vertikale p, T-Ebene und eine andere in ihr liegende Isochore. Die Fläche, auf der alle Isochoren liegen, ist die gleiche, wie die, auf der die Isothermen und Isobaren liegen, eben die Zustandsfläche.

Zustandsänderungen, bei denen keine der drei Größen p, v, T unverändert bleibt, z. B. die adiabatische, werden auf der Zustandsfläche durch Raumkurven dargestellt. Ihre Projektionen in die p, v, die p, T, die v, T-Ebene sind die beliebigen Zustandskurven, mit denen in Bd. I gerechnet wurde. Wie man für graphische Ermittlungen die Zustandsfläche nutzbar macht, wird weiter unten gezeigt.

Es handelt sich jetzt darum, wie man rechnerisch den durch die Zustandsfläche gegebenen Zusammenhang zwischen p, v, T oder zwischen den Isothermen-, Isobaren- und Isochorenscharen in allgemeiner Weise wiedergibt, ohne die Zustandsgleichung selbst zu kennen.

Die partiellen Differentialquotienten der Zustandsgrößen. Geht man z. B. auf der Isotherme AB vom Punkt D aus ein sehr kurzes Stück weiter, so ändern sich der Druck und das Volumen um sehr kleine Werte dp und dv, und die Richtung, in der man den Achsen gegenüber fortschreitet, d. h. die Richtung der Tangente an die Isotherme AB im Punkte D ist gegeben durch dp/dv. Durch diesen Quotienten ist jedoch nicht angedeutet, daß die Temperatur unverändert sein soll. Er könnte auch die Richtung einer anderen Zustandsänderung, z. B. einer adiabatischen Druckvolumenkurve (die Projektionskurve einer adiabatischen Raumkurve auf die p, v-Ebene) ausdrücken. Wenn man von vornherein weiß, daß es sich um eine isothermische, adiabatische oder andere Druckvolumenkurve handelt, so kann man auch diese Bezeichnung verwenden, wie es im ganzen I. Bd. durchgeführt und in der Geometrie der Ebene gebräuchlich ist. Man rechnet dann immer nur mit zwei Koordinaten gleichzeitig; hatte man drei Koordinaten, wie bei beliebigen Zustandsänderungen, so mußte man eine zweite Koordinatenebene annehmen, in der man z. B. die p, T- oder v, T-Kurve verzeichnete. Die Tangentenrichtungen dp/dT, dv/dT dieser Kurven sind aber nicht unabhängig von der Tangentenrichtung der p, v-Kurve, weil alle drei Kurven Projektionen einer gemeinsamen Raumkurve, eben der Kurve der betreffenden beliebigen Zustandsänderung auf die drei Koordinatenebenen sind. Sie lassen sich aber in einen bestimmten Zusammenhang mit den Richtungen der Isotherme, Isobare und Isochore bringen (S. 10). Will man nun, wie oben, die Richtung der isothermischen p, v-Kurve angeben, so muß man den Quotienten besonders bezeichnen. Man schreibt dafür $\frac{\partial p}{\partial v}$; ebenso für die Tan-

gentenrichtung der Isobare $\frac{\partial v}{\partial T}$ und der Isochore $\frac{\partial p}{\partial T}$. Das runde ∂ deutet an, daß man sich in einer den Koordinatenebenen parallelen Ebene befindet, und zwar steht diese Ebene jeweils senkrecht auf derjenigen Achse, die nicht in dem Quotienten vorkommt, z. B. für den isothermischen Quotienten $\frac{\partial p}{\partial v}$ auf der Temperaturachse.

Indessen genügt auch diese Bezeichnung nicht für alle Fälle. Es war bisher angenommen, daß der Zustand des Körpers durch p, v, T bestimmt werde. Es ist aber aus Bd. I bekannt, daß es noch andere Größen gibt, die durch den augenblicklichen Körperzustand fest bestimmt sind, z. B. die Energie u (Bd. I, 93), der Wärmeinhalt bei konstantem Druck J (Bd. I, 95) und die Entropie S (Bd. I, 99). Diese Größen können daher auch als Bestimmungsgrößen für den Zustand des Körpers verwendet werden. Wir können z. B. p, v und u oder p, v und S als Zustandsgrößen benützen. Für je drei dieser Größen gilt dann eine Zustandsgleichung, wie Gl. 1 bis 3, z. B.

$$p = f(v, S).$$

Jeder solchen Zustandsgleichung entspricht eine andere Zustandsfläche als Fig. 1. Aber alle Zustandsflächen stehen mit der p, v, T-Fläche wie auch untereinander in bestimmtem Zusammenhang.

Wählen wir nun z. B. als dritte Koordinate statt der Temperatur T die Entropie S und setzen p, v als andere Koordinaten wie in Fig. 1, so erhalten wir ganz andere Druck-Volumen-Kurven in der vorderen Vertikalebene; nämlich keine Isothermen, sondern Kurven für unveränderliche Entropie, d. h. adiabatische Kurven. Würden wir die Tangentenrichtung dieser Kurven ebenfalls mit $\frac{\partial p}{\partial v}$ bezeichnen, so wäre der Unterschied gar nicht erkennbar. Wir müssen daher den letzteren Quotienten mit einem Index versehen, der ausdrückt, daß die dritte Koordinate die Entropie S ist und schreiben $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$. Die Bezeichnung $\frac{\partial p}{\partial v}$ kann man für den Fall vorbehalten, daß als dritte Veränderliche neben p und v die Temperatur T gemeint ist, so daß der Quotient die Richtung der isothermischen p, v-Kurve darstellt. Man kann aber auch deutlicher $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ schreiben, ebenso für die isobarischen und isochorischen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. Wir werden diese letztere Bezeichnungsweise, die keinen Zweifel übrig läßt, wählen.

Noch eine dritte Art von Differentialquotienten kommt vor. Wir finden z. B.

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S.$$

Damit ist offenbar gemeint die Tangentenrichtung derjenigen p, v-Kurve, für die S konstant ist, also der adiabatischen p, v-Kurve. Wir können diese Kurve erhalten, indem wir die adiabatische Raumkurve der p, v, T-Fläche Fig. 1 auf die p, v-Ebene projizieren.

Aber die gleiche Abhängigkeit zwischen p und v im adiabatischen Falle muß sich auch ergeben, wenn wir sie auf der p, v, S-Fläche suchen. Hier liegt die adiabatische p, v-Kurve in einer zur S-Achse senkrechten Ebene, und demgemäß ist die Tangentenrichtung zu schreiben

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S.$$

Da jedoch beide p, v-Kurven, die projizierte der p, v, T-Fläche und die nicht projizierte in der Ebene $S = \text{konst.}$ der p, v, S-Fläche, identisch sind, so ist auch

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S,$$

d. h. beide Schreibweisen geben identische Werte und drücken nur eine verschiedene Herleitung der adiabatischen p, v-Kurve aus.

Beispiele:

1. Die Werte von $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ für ideale Gase herzuleiten.

Die Zustandsgleichung lautet

$$pv = RT.$$

Setzt man $T = \text{konst.}$, so wird mit

$$p = \frac{RT}{v}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2} = -\frac{p}{v} = -\frac{p^2}{RT} \quad \ldots \quad (4)$$

Setzt man $p = \text{konst.}$, so wird mit

$$v = \frac{R}{p} T$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T} = \text{konst.} \quad \ldots \quad (5)$$

Setzt man $v = \text{konst.}$, so wird mit

$$p = \frac{R}{v} \cdot T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T} = \text{konst.} \quad \ldots \quad (6)$$

Die Isobaren und Isochoren sind, wie schon aus der Zustandsgleichung folgt und wie man auch aus $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \text{konst.}$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{konst.}$ entnimmt, gerade Linien durch den Ursprung, mit verschiedener Neigung gleich $\frac{R}{p}$ bzw. $\frac{R}{v}$ je nach der Größe des konstanten Druckes p bzw. konstanten Volumens v; vgl. Fig. 6 und Fig. 85 Bd. I.

2. Die Tangentenrichtung der Gasadiabate $pv^k = \text{konst.}$ aus dieser Gleichung einerseits, aus der Entropiegleichung andererseits herzuleiten.

Die Gleichung $pv^k = \text{konst.}$ fassen wir auf als Projektion der adiabatischen Raumkurve auf der p, v, T-Fläche in die p, v-Ebene und erhalten aus

$$p = \frac{\text{konst.}}{v^k}$$

durch Ableitung nach v

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_S = -\frac{k}{v^{k+1}}\,\text{konst.} = -k\cdot\frac{p}{v} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Gehen wir aber von der Entropiegleichung der Gase aus, die nach Bd. I, 27 Gl. 3 geschrieben werden kann

$$S = c_p\cdot\ln v + c_v\cdot\ln p + \text{konst.}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

so legen wir damit eine Zustandsfläche mit den Koordinaten p, v und S zugrunde

$$S = f(p, v).$$

Zustandskurven auf dieser Fläche, die in Ebenen senkrecht zur S-Achse liegen, sind wegen $S = \text{konst.}$ Adiabaten. Leiten wir Gl. 8 für $S = \text{konst.}$ nach v ab, so folgt (mit c_p und c_v konstant)

$$0 = \frac{c_p}{v} + \frac{c_v}{p}\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = -k\cdot\frac{p}{v}, \text{ wie oben.}$$

2. Beliebige Zustandsänderungen. Die vollständigen Differentiale und Differentialquotienten der Zustandsgrößen.

Eine beliebige Zustandsänderung, bei der sich p, v und T gleichzeitig ändern, wird auf der p, v, T-Fläche Fig. 1 durch eine Raumkurve dargestellt. In Fig. 2 sei ab ein Element dieser Kurve. Die Koordinaten von b unterscheiden sich dann um dp, dv, dT von denen des Punktes a. Dies sind die vollständigen Differentiale der Zustandsgrößen im Punkte a für diese Zustandsänderung. Auch ihre Quotienten, die vollständigen Differentialquotienten dp/dv, dv/dT und dp/dT haben einen geometrischen Sinn. Projiziert man die Raumkurve mit ihrem Element ab auf die pv-Ebene, so erhält man

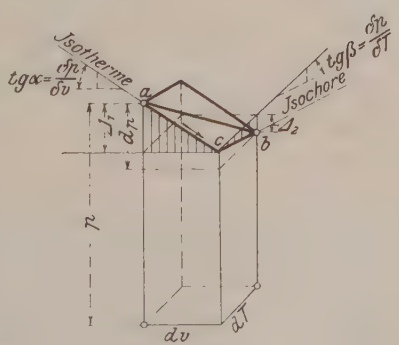


Fig. 2.

dort die p, v-Kurve der Zustandsänderung. Ihre elementaren Änderungen dp und dv sind nicht verschieden von denen der Raumkurve. Der Quotient dp/dv stellt daher die Tangentenrichtung der p, v-Kurve unserer Zustandsänderung dar; ebenso erhält man durch Projektion der Raumkurve auf die v, T-Ebene die v, T-Kurve unserer Zustandsänderung uud dv/dT als ihre Tangentenrichtung; schließlich durch Projektion auf die p, T-Ebene den Quotienten dp/dT als Tangentenrichtung an die p, T-Kurve,

In welchem Zusammenhang stehen nun diese drei Quotienten? Man kann nach Fig. 2 von a nach b anstatt auf der Raumkurve auch auf folgendem Wege gelangen. Von a aus schreitet man in der durch diesen Punkt gehenden p, v-Ebene, also auf der Isotherme durch a auf der Zustandsfläche um dv bis c weiter. Die Tangente des Richtungswinkels der Isotherme ist $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Daher ändert sich von a nach c der Druck um

$$\Delta_1 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot dv .$$

Von c aus gelangt man nach dem Endpunkt b, indem man der Isochore nach in der durch c gehenden v, T-Ebene um dT weiterschreitet. Da die Richtung der Isochore durch $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ gegeben ist, so ändert sich hierbei der Druck um

$$\Delta_2 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot dT .$$

Im ganzen ändert sich nun von a bis b der Druck um

$$dp = \Delta_1 + \Delta_2$$

oder

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{dT}\right)_v dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dies ist eine Beziehung zwischen den drei vollständigen Differentialen des Druckes, des Volumens und der Temperatur. Für die Differentialquotienten folgt z. B. durch Division mit dv aus Gl. 1

$$\frac{dp}{dv} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{dT}{dv} .$$

Hierdurch ist der Zusammenhang zwischen den Tangentenrichtungen der p, v und der T, v-Kurve einer beliebigen Zustandsänderung gegeben. Er wird, wie man sieht, durch die Tangentenrichtungen der Isotherme und Isochore vermittelt. Sind diese bekannt und z. B. dp/dv für eine beliebige Zustandsänderung gegeben, so ist dT/dv berechenbar.

Beispiel. Die Zustandsänderung eines idealen Gases folge in der p, v-Ebene dem Gesetz

$$p v^m = \text{konst.},$$

wobei m eine beliebige Zahl sei (Polytrope). Wie ändert sich hierbei die Temperatur mit dem Volumen?

Da es sich um ein ideales Gas handelt, so ist nach Abschn. I

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}$$

und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}.$$

Daher ist nach Gl. 1

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{v^2} + \frac{R}{v}\cdot\frac{dT}{dv},$$

somit

$$\frac{dT}{dv} = \frac{v}{R}\cdot\left(\frac{dp}{dv} + \frac{RT}{v^2}\right).$$

Nun ist aber wegen

$$p = \frac{\text{konst.}}{v^m},$$

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{m\cdot\text{konst.}}{v^{m+1}} = -m\frac{p}{v},$$

also

$$\frac{dT}{dv} = \frac{v}{R}\left(-m\frac{p}{v} + \frac{RT}{v^2}\right)$$

$$= -m\cdot\frac{p}{R} + \frac{T}{v}.$$

Mit $p = \frac{RT}{v}$ wird hieraus

$$\frac{dT}{dv} = -(m-1)\frac{T}{v}.$$

Mit zunehmendem Volumen nimmt also die Temperatur ab, wenn $m > 1$, zu, wenn $m < 1$. (Bd. I, Abschn. 28, Nr. 5; Abschn. 25, auch Fig. 38.) Die gleichen Beziehungen wurden dort anders hergeleitet.

Für die Temperatur-Volumenkurve folgt aus der Tangentenrichtung die Gleichung der allgemeinen Hyperbel (bzw. Parabel)

$$T\cdot v^{m-1} = \text{konst.}$$

Will man ferner wissen, welchem Gesetz die p, T-Kurve folgt, so dividiert man Gl. 1 mit dp und erhält

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\cdot\frac{dv}{dp} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\cdot\frac{dT}{dp}.$$

Mit den gleichen Werten der partiellen Quotienten wie oben wird

$$1 = -\frac{RT}{v^2}\cdot\frac{dv}{dp} + \frac{R}{v}\cdot\frac{dT}{dp}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R}\cdot\left(1 + \frac{RT}{v^2}\cdot\frac{dv}{dp}\right).$$

Mit dem Wert von dv/dp hat man

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} - \frac{1}{m}\frac{T}{v}\cdot\frac{v}{p}$$

und mit

$$\frac{v}{R} = \frac{T}{p}$$

$$\frac{dT}{dp} = \left(1 - \frac{1}{m}\right)\cdot\frac{T}{p}.$$

Wenn der Druck abnimmt, nimmt auch die Temperatur ab, falls $m > 1$, zu, falls $m < 1$. Die Gleichung der T, p-Kurve wird

$$T \cdot p^{\frac{1-m}{m}} = \text{konst.}$$

Man kann nun von a nach b, Fig 2, auch noch in anderer Weise gelangen, z. B. indem man zunächst auf einer Isobare um dv und dann auf einer Isochore um dp weitergeht. Man erhält dann in ganz gleicher Weise

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Oder man geht zunächst um dp auf einer Isotherme, dann um dT auf einer Isobare weiter und erhält

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Von Gl. 1 unterscheidet sich Gl. 2 dadurch, daß sie statt $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ enthält $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$, und Gl. 3 dadurch, daß sie statt $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ enthält $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$. Wenn die vollständige Zustandsgleichung vorliegt, wie bei einem idealen Gas, führt jede der drei Gleichungen zum Ziel. Ist dies nicht der Fall und kennt man z. B. nicht den isothermischen, sondern nur den isochorischen und isobarischen Verlauf, so müßte man statt Gl. 1 Gl. 2 benützen.

Zusammenhang der partiellen Differentialquotienten einer und derselben Zustandsfläche untereinander. Setzt man in Gl. 1 $dp = o$, d. h. wendet man diese Gleichung auf die Zustandsänderung mit konstantem Druck an, so erhält man

$$o = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT_p$$

und es wird wegen

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1 \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Sind also von einem beliebigen gas- oder dampfförmigen (überhitzten), flüssigen oder festen homogenen Körper zwei der Quotienten be-

kannt, so ist der dritte berechenbar. Zum gleichen Ergebnis führen auch Gl. 2 und 3.

Der Zustand eines Körpers kann anstatt durch p, v, T auch durch drei beliebige andere Zustandsgrößen bestimmt gedacht werden, vgl. S. 7, etwa durch p, J, S oder v, u, J usw. Zwischen je drei Zustandsgrößen bestehen daher sinngemäß die gleichen allgemeinen Beziehungen wie zwischen p, v, T Gl. 1, 2 und 3.

Wählen wir z. B. T, S, p, so gilt, wenn p, T die unabhängigen Veränderlichen sind

$$S = f(p, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

und

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1.$$

3. Ausdehnungs-, Spannungs- und Kompressibilitätskoeffizient.

Erwärmt man einen Körper bei konstantem Druck, so vergrößert er sein Volumen bei jedem Grad Erwärmung um einen gewissen Bruchteil. Solange die Raumveränderungen verhältnismäßig klein bleiben, ist es gleichgültig, ob man für jeden Grad Erwärmung das wahre, augenblickliche Volumen oder das ursprüngliche Volumen als Bezugsgröße nimmt. Bei den großen Raumänderungen der luftartigen Körper ist es nötig, um eine unveränderliche Bezugsgröße zu haben, das Volumen v_0 bei 0^0 dafür zu wählen. Man hat dann, wenn Δv die Volumenänderung durch 1^0 bei dem konstanten Druck p bedeutet, den Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p = \frac{\Delta v}{v_0}$$

und wegen

$$\Delta v = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Für Gase ist nach Abschn. 1

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p},$$

also

$$\alpha_p = \frac{R}{p v_0}$$

und da $p v_0 = R T_0$ ist

$$\alpha_p = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273 + t_0} = \frac{1}{273}$$

wegen $t_0 = o$. (Gay-Lussacsches Gesetz.)

Erwärmt man den Körper bei konstantem Volumen, so wächst der Druck. Einer Temperaturzunahme um dt entspricht eine Druckzunahme um dp, 1^0 Temperaturzunahme also die absolute Druckänderung

$$\Delta p = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v$$

und die verhältnismäßige Druckänderung, bezogen auf den Druck bei o^0

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{1}{p_0}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v.$$

Dies ist der Spannungskoeffizient

$$\alpha_v = \frac{1}{p_0}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Für Gase ist $$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v},$$

daher $$\alpha_v = \frac{R}{p_0 v}$$

und wegen $p_0 v = RT_0$ $$\alpha_v = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273} = \alpha_v.$$

Die erste Beziehung ist das Gay-Lussacsche Gesetz in seiner einfachsten Form und die zweite folgt daraus, wie aus Bd. I bekannt, mit Hilfe des Boyleschen Gesetzes. Für Gase enthalten also die umstehenden Ermittlungen nur bekanntes, d. h. die ursprünglichen Grundlagen der Zustandsgleichung. — Für andere Körper sind die Ausdehnungs- und Druckkoeffizienten nicht identisch und z. B. für überhitzte Dämpfe auch α_v nicht 1/273. Allgemein hat man

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_v} = \frac{p_0}{v_0}\cdot\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Steigert man den Druck bei konstanter Temperatur, z. B. indem man einen flüssigen Körper komprimiert, so nimmt das Volumen bei einer Drucksteigerung um dp ab um dv, also bei einer solchen um 1 kg/qm um

$$\Delta v = \left(\frac{dv}{dp}\right)_T.$$

In Bruchteilen des augenblicklichen Volumens ist dies

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T.$$

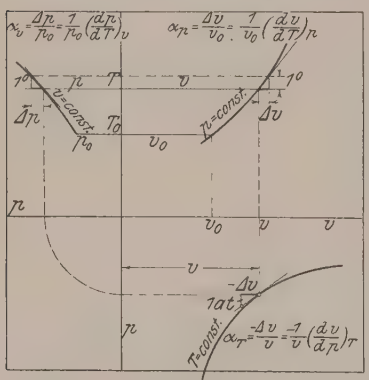


Fig. 3.

Damit diese Zahl nicht negativ wird, weil einem positiven dp stets ein negatives dv entspricht, so setzen wir den Kompressibilitätskoeffizienten, also die verhältnismäßige Raumänderung durch eine Drucksteigerung um die Druckeinheit,

$$\alpha_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T \quad \ldots \quad (4)$$

Für Gase gilt

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = -\frac{RT}{p^2},$$

also $$\alpha_T = \frac{RT}{p^2 v} = \frac{1}{p},$$

d. h. α_T ist der reziproke Wert des Druckes und nimmt ab, wie dieser wächst.

Die verhältnismäßige Zusammendrückbarkeit und Dehnbarkeit (Elastizität) ist um so kleiner, je höher der Druck. Auch dies kann man unmittelbar aus dem Boyleschen Gesetz folgern.

Fig. 3 zeigt die Bedeutung der drei Koeffizienten in graphischer Darstellung.

4. Zusammenhang der Zustandsflächen mit den Zustandstafeln.

Die Zustandsflächen sind zwar sehr anschaulich, können jedoch wegen ihrer räumlichen Krümmung nicht zu praktischen Rechnungen benützt werden. Für diesen Zweck sind die Zustandstafeln bestimmt, die in einer einzigen Ebene den Zusammenhang von drei oder mehr Zustandsgrößen darstellen. Man kann sich solche Tafeln, wie sie in Bd. I u. II in größerer Zahl enthalten sind, aus den Zustandsflächen durch Projektion der gleichartigen Kurvensysteme, z. B. der Isothermen, Isobaren, Adiabaten usw. entstanden denken. Je nach der Art der Zustandsgrößen, die als Koordinaten der Zustandsfläche gewählt werden, verlaufen dann auch die projizierten Isothermen, Adiabaten usw. verschieden.

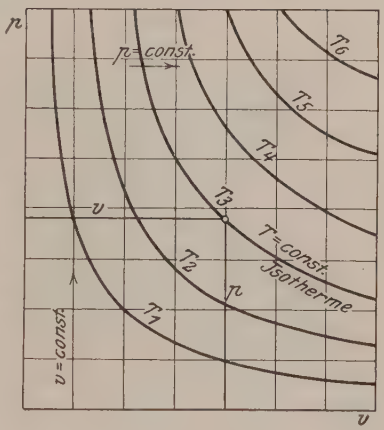


Fig. 4.

Wählen wir z. B. p, v, T als Koordinaten und projizieren die drei Kurvenscharen Fig. 1 in die p, v-Ebene, so erhalten wir eine Tafel nach Fig. 4. Die Isothermen sind hyperbelartige Kurven, kongruent mit den Isothermen der Zustands-

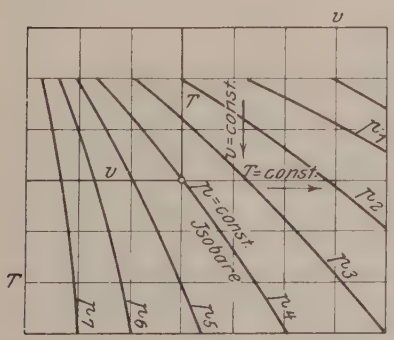


Fig. 5.

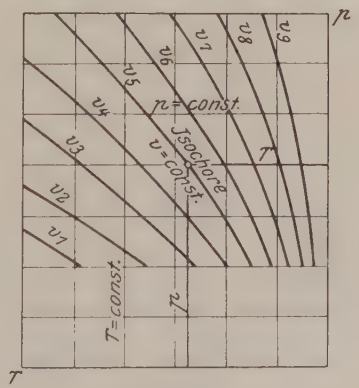


Fig. 6.

fläche; die Isochoren und Isobaren werden den Achsen parallele Gerade. In einem beliebigen Punkt der Ebene sind p und v daher durch die

Koordinaten selbst gegeben. Dagegen ist die T-Koordinate in der Projektion verschwunden; an ihrer Stelle muß der durch P gehenden Isotherme ihre zugehörige Temperatur T_3 zahlenmäßig beigeschrieben sein; sämtliche Isothermen sind so zu beschriften. Liegt ein Punkt nicht auf einer gezeichneten Isotherme, so muß seine Temperatur nach Maßgabe seiner Entfernung von den nächstgelegenen Isothermen geschätzt werden. In dieser Weise behandelt, genügt also die Projektion der Zustandsfläche auf eine Koordinatenebene. Anstatt der p, v-Ebene könnte man aber ebensogut die v, T- oder p, T-Ebene wählen und erhielte dann Tafeln der Form Fig. 5 und Fig. 6. Besonders einfach werden für Gase die Tafeln nach Fig. 5 und 6, da die Isobaren- und Isochorenkurven zu Geradenbüscheln werden, vgl. Bd. I, Fig. 6 und Tafel IIa, rechter Teil.

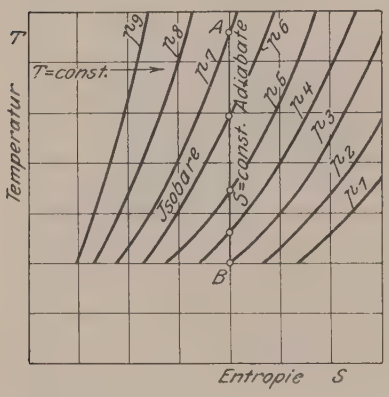


Fig. 7.

Eine v, T-Tafel nach Fig. 5 mit krummen Isobaren enthält Bd. I, Tafel IIIa, für überhitzten Wasserdampf.

Man kann nun in den Zustandstafeln der p, v, T-Fläche auch beliebige andere Zustandsänderungen eintragen. Denkt man sich die räumliche Adiabate der Zustandsfläche auf die p, v-Ebene projiziert, so entsteht daselbst die Adiabate p, v, deren Koordinaten die Änderung von Druck und Volumen bei adiabatischer Zustandsänderung zeigen. Aber auch die Temperaturänderungen sind ablesbar in den Schnittpunkten der p, v-Kurve mit den Kurven der Isothermenschar. Auch hier genügt eine Ebene zur Darstellung. Der praktische Vorteil leuchtet ein: an Stelle der räumlichen Adiabate tritt die ebene Adiabate in Verbindung mit einer ebenen Isothermenschar.

Zustandstafeln mit der Entropie als einer Koordinate. Adiabatische Zustandsänderungen spielen in der Technik eine wichtige Rolle. In der p, v- oder p, T- oder v, T-Ebene der p, v, T-Fläche sind die Adiabaten krummlinig. Wählt man jedoch die Entropie als die eine Zustandsgröße, somit als Zustandsfläche z. B. eine p, T, S-Fläche, so wird die Darstellung der Adiabaten in solchen Tafeln, die S als die eine Achse enthalten, sehr bequem. Bei umkehrbaren adiabatischen Zustandsänderungen bleibt ja S unverändert und daher werden die Adiabaten als Linien $S =$ konst. Gerade senkrecht zur S-Achse der Tafel. Projizieren wir nun z. B. auf die S, T-Ebene, so erhalten wir eine Tafel nach Fig. 7, in der die Isobaren gekrümmt sind und in ihrer wahren Gestalt, wie auf der Zustandsfläche, erscheinen. Jeder von ihnen muß der Druck zahlenmäßig beigeschrieben sein. Die Änderungen des Druckes bei adiabatischer Ausdehnung er-

geben sich dann durch die Schnittpunkte der Geraden AB mit diesen Isobaren, die Temperaturen dagegen als Ordinaten selbst.

In ähnlicher Weise kann man sich z. B. auch die bekannte Molliersche J, S-Tafel für Wasserdampf mit Kurven konstanten Druckes entstanden denken. Die Zustandsfläche wäre eine Fläche mit J, S und p als Koordinaten. Projiziert man in die J, S-Ebene, so werden die Kurven gleichen Wärmeinhalts und gleicher Entropie Gerade parallel diesen Achsen, während die Isobaren eine Kurvenschar bilden. Die Isothermen dieser Tafel sind die Projektionen der räumlich gekrümmten Isothermen der Zustandsfläche J, S, p; sie können aber auch als ebene Kurven einer zweiten Zustandsfläche J, S, T entstehen.

Die Zustandstafeln im I. Band sind in etwas anderer Weise erklärt, so nämlich, wie sie wirklich beim Aufzeichnen entstehen. Die obige Ableitung aus den Zustandsflächen faßt nur alle diese Zustandstafeln unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammen, ohne sonst mehr zu leisten.

5. Die allgemeinen Beziehungen der Zustandsgrößen p, v, T, U, J, S untereinander und zu den spezifischen Wärmen c_p und c_v auf Grund der beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie.

Ohne eine bestimmte Form der Zustandsgleichung (z. B. die Gasgleichung) vorauszusetzen, kann unter Beachtung des allgemeinen Zusammenhangs je dreier Zustandsgrößen durch eine Zustandsfläche (A. 2) und auf Grund der beiden Hauptsätze eine Reihe grundlegender und für beliebige homogene Körper gültiger Beziehungen ermittelt werden.

Der I. Hauptsatz ergibt für die bei einer beliebigen Zustandsänderung dem Körper zuzuführende oder zu entziehende Wärmemenge nach Bd. I, Abschn. 94.

$$dQ = dU + Apdv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

oder in anderer Form nach Bd. I, Abschn. 95

$$dQ = di - Avdp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (Ia)$$

Der II. Hauptsatz ergibt für die gleiche Wärmemenge den Ausdruck

$$dQ = TdS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

falls die Zustandsänderung umkehrbar ist.

Durch Gleichsetzen von I und II folgt

$$TdS = dU + Apdv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Diese Gleichung III gilt für umkehrbare und für nicht umkehrbare Zustandsänderungen, was man schon daraus schließen kann, daß Gl. III eine Beziehung zwischen Zustandsgrößen allein ist

(T, S, U, p, v), während die Wärmemenge dQ, die keine Zustandsgröße ist, nicht auftritt. Begründet ist diese unbeschränkte Gültigkeit von Gl. III wie folgt. Ist die Zustandsänderung nicht umkehrbar, wie z. B. bei der Reibungsströmung, so ist zwar die wahre zuzuführende Wärme

$$dQ < TdS \text{ (Bd. I, Abschn. 106)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(IIa)}$$

Man kann jedoch den gleichen Endzustand auch auf einem beliebigen umkehrbaren Wege erreichen, wobei dann die (andere) Wärmemenge

$$dQ' = TdS$$

zuzuführen ist.

Diese Wärmemenge ist aber nach Gl. I, die für alle umkehrbaren Änderungen gilt, auch

$$dQ' = dU + Apdv,$$

somit muß Gl. III, die auch aus den letzten beiden Beziehungen folgt, allgemein gelten.

Bezüglich der Anwendung von Gl. I bei nicht umkehrbaren Zustandsänderungen und bei der Reibungsströmung sind die Abschnitte 10 und 10a zu vergleichen.

Zu diesen Hauptgleichungen treten die aus Abschn. 2 bekannten Differentialbeziehungen zwischen je drei beliebigen Zustandsgrößen. Es kommt nun im folgenden hauptsächlich darauf an, diejenigen Zustandsgrößen, die eine mehr abgeleitete Bedeutung besitzen und im allgemeinen nicht direkt meßbar sind, also die Größen

U die Energie,

J den Wärmeinhalt bei konstantem Druck,

S die Entropie,

durch die einfachen Zustandsgrößen p, v, T auszudrücken. Dabei muß man zuerst Entscheidung treffen über die unabhängigen Veränderlichen. Drei Fälle sind möglich: entweder v und T, oder p und T oder p und v sind unabhängig veränderlich, d. h. beide frei wählbar. Im ersten Falle haben wir dann die 4 Zustandsflächen

$$p = f_1(v, T)$$
$$U = f_2(v, T)$$
$$J = f_3(v, T)$$
$$S = f_4(v, T)$$

und die entsprechenden vollständigen Differentiale

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{dT}\right)_v dT$$

$$dS = \left(\frac{dS}{dv}\right)_T dv + \left(\frac{dS}{dT}\right)_v dT$$

und so auch für J.

Genau entsprechende Beziehungen gelten für die beiden anderen Fälle (p, T bzw. p, v).

Spezifische Wärmen. In den Hauptgleichungen I und II kommt auch die Wärmemenge Q vor. Diese ist, wie wir wissen, keine Zustandsgröße und eine Gleichung wie die letzten obigen läßt sich für Q nicht aufstellen. Es ist daher zweckmäßig, um es nur mit Größen zu tun zu haben, die durch den augenblicklichen Körperzustand fest bestimmt sind, anstatt mit Q mit den spezifischen Wärmen c_p und c_v zu rechnen. Diese Größen sind zwar, da sie für die verschiedensten Körperzustände (bei Gasen z. B. für verschieden hohe Drücke) gleich groß sein können, keine Zustandsgrößen im allgemeinen Sinne. Jedoch sind sie umgekehrt bei gegebenem Körperzustand eindeutig bestimmt, was für Q nicht zutrifft.

Für c_p und c_v gelten nun einige Definitionsgleichungen und einfache Zusammenhänge mit den Zustandsgrößen, die sich ohne weiteres anschreiben lassen. Ist c die spezifische Wärme für beliebige Zustandsänderung, so gilt die Definition

$$dQ = c \cdot dT,$$

Nach Gl. I ist somit

$$c dT = dU + A p dv.$$

Im Falle einer Zustandsänderung mit konstantem Volumen, d. h. $dv = o$, haben wir

$$c_v dT_v = dU_v$$

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v,$$

nach Abschn. 1 identisch mit $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ . . . . . (1)

Nach Gl. II wird für konstantes Volumen

$$c_v dT_v = T dS_v,$$

also

$$c_v = T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_v,$$

identisch mit

$$c_v = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die graphische Bedeutung dieser Beziehungen zeigt Fig. 8 und 9. Wegen der Ähnlichkeit der schraffierten Dreiecke ist mit Gl. 2 die Subtangente der

Linie $v = \text{const.}$ im T, S-Diagramm gleich c_v. Nach Gl. 1 ist c_v gleich dem Neigungsverhältnis der Tangente an die Kurve der Wärmemengen Q_v $(= U_v)$ mit T als Abszissen, Fig. 9.

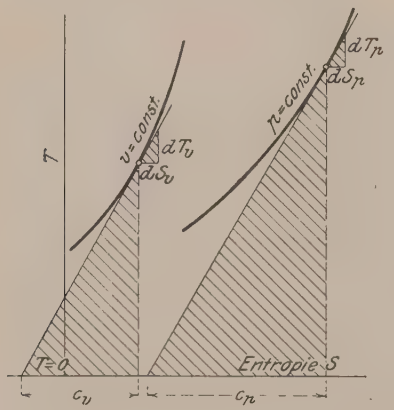


Fig. 8.

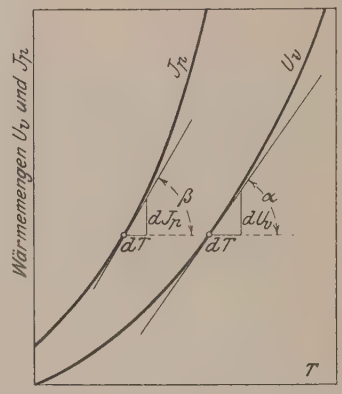


Fig. 9.

Für konstanten Druck ist es zweckmäßig, von Gl. Ia auszugehen. Es ist

$$c\,dT = dJ - Av\,dp$$

also für

$$dp = o$$

$$c_p\,dT_p = dJ_p$$

$$c_v = \left(\frac{dJ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Man kann aber auch von Gl. I ausgehen. Dann wird

$$c_p\,dT_p = dU_p + Ap\,dv_p,$$

also

$$c_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + Ap\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

oder

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \ldots\ldots \quad (3a)$$

Aus Gl. II geht hervor

$$c_p\,dT_p = T\,dS_p$$

$$c_p = T \cdot \left(\frac{dS}{dT}\right)_p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Die Bedeutung von Gl. 3 und 4 zeigen ebenfalls die Figuren 9 und 8 in entsprechender Weise wie für c_v.

Ermittlung von Q, U, J, S ausgedrückt durch p, v, T, c_p und c_v.

a) v und T sind unabhängig veränderlich (d. h. bekannt und gegeben).

Wir gehen von Gl. III aus:

$$TdS = dU + Apdv.$$

Danach ist

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{Apdv}{T}.$$

Nun gilt aber $U = f_1\,(T, v)$, daher nach Abschn. 2

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT.$$

Hiermit wird

$$dS = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{T} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{dT}{T} + \frac{Apdv}{T},$$

oder

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + Ap\right] dv.$$

Nun ist aber auch S eine Funktion von T, v

$$S = f_2\,(T, v)$$

daher

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv.$$

Diese Gleichung ist mit der vorletzten für beliebige Werte von dT und dv nur verträglich, wenn die Koeffizienten von dT und dv in beiden gleich sind. Hiermit folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

und

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\cdot\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + Ap\right] \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann nun S eliminiert werden, indem man die erste nach v bei konstantem T, die zweite nach T bei konstantem v ableitet. Man erhält dann in der ersten Gleichung links

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v},$$

in der zweiten Gleichung links

$$\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T}.$$

Diese beiden Ausdrücke sind nach einer bekannten Regel der Differentialrechnung einander gleich; daher sind auch die entsprechend

abgeleiteten rechten Gleichungsseiten einander gleich. Diese Ableitungen sind

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial_2 U}{\partial T\partial v}$$

für die erste Gleichung; für die zweite

$$\frac{1}{T}\cdot\left[\frac{\partial_2 U}{\partial v\partial T}+A\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]-\frac{1}{T^2}\cdot\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T+Ap\right].$$

Durch Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke folgt

$$A\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v=\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T+Ap\right],$$

also

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T=AT\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-Ap \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Ferner folgt aus Gl. 6 hiermit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T=A\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Mit Gl. 7 ist nun die Energie, mit Gl. 8 die Entropie durch p, v, T ausgedrückt, wenigstens soweit die Veränderungen dieser Werte mit dem Volumen bei isothermischer Zustandsänderung in Frage kommen.

Man kann jedoch mit Hilfe von Gl. 7, 8 und 5 auch die vollständigen Differentiale von U und S in p, v, T ausdrücken, d. h. die Änderungen von U und S bei beliebigen Zustandsänderungen angeben.

Wir hatten oben

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT.$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$ ist aus Gl. 7 bekannt, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ nach Gl. 1 identisch mit c_v.

Daher ist

$$dU=\left[AT\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v-Ap\right]dv+c_v dT \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Die vollständige Entropieänderung folgt aus

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT$$

mit Gl. 8 und Gl. 2

$$dS=A\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv+\frac{c_v}{T}dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Für die bei der Zustandsänderung zuzuführende Wärmemenge folgt wegen

$$dQ = T\,dS \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

$$dQ = AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv + c_v dT \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

Wenn nun die Zustandsgleichung p, v, T eines Körpers bekannt ist, so können wir mit Gl. 9, 10, 11 die Änderungen der Energie und Entropie, sowie die zu- oder abzuleitende Wärme für eine ganz beliebige Zustandsänderung berechnen, deren nähere Bedingungen bestimmt sind — vorausgesetzt, daß c_v bekannt ist. Aber auch c_v selbst ist durch die Zustandsgleichung mitbestimmt, wie weiter unten folgt.

Anwendung auf ideale und wirkliche Gase.

Von den beständigen Gasen weiß man seit den Versuchen von Regnault und Joule, daß ihr Energieinhalt unverändert bleibt, wenn ihr Volumen isothermisch vergrößert oder vermindert wird. Druckluft von 10 at besitzt bei gleicher Temperatur keine andere innere Energie U als Luft von 1 at. Dies folgt nun auch aus Gl. 7, also aus den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie, wenn man nur voraussetzt, daß diese Gase der Zustandsgleichung

$$pv = RT$$

folgen. In diesem Falle ist nämlich

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v},$$

also nach Gl. 7

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \frac{AT \cdot R}{v} - Ap$$

$$= Ap - Ap = 0.$$

Wenn also das Gas isothermisch ausgedehnt oder verdichtet wird, behält es seine Energie unverändert. Umgekehrt kann man daraus schließen: wenn ein Gas so ausgedehnt oder verdichtet wird, daß sich seine Energie nicht ändern kann — z. B. wenn es aus einem wärmedichten Gefäß in ein anderes leeres, ebenfalls wärmedichtes Gefäß überströmt, wobei auch keine Arbeit abgegeben oder aufgenommen wird, so muß seine Temperatur unverändert bleiben (Versuche von Joule).

Die Änderung der inneren Energie, wenn das Gas eine beliebige andere Zustandsänderung erleidet — z. B. eine adiabatische Verdichtung oder eine ebensolche Expansion mit Arbeitsleistung — ist nach Gl. 9 einfach

$$dU = c_v dT,$$

so groß wie für gleiche Temperaturänderung bei konstantem Volumen.

Von dieser Gleichung ist im I. Bd. bei den Zustandsänderungen der Gase vielfach Gebrauch gemacht worden.

Gl. 10 und 11 gehen hiermit in die altbekannten Wärme- und Entropiegleichungen der Gase über. (Bd. I, Abschn. 22 und 27.)

Spezifische Wärme idealer Gase. Da sich die Energie U mit dem Volumen und deshalb bei gegebener Temperatur mit dem Druck nicht ändert, so ist U nur eine Funktion der Temperatur. Man hat also

$$U = f(T) + \text{konst.}$$

Nun ist aber nach Gl. 1

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v.$$

Da in U das Volumen nicht vorkommt, so ist auch

$$c_v = \frac{dU}{dT}$$

und somit

$$c_v = \frac{df(T)}{dT} = f'(T)$$

D. h. die spezifische Wärme c_v kann nur eine Funktion der Temperatur sein; für alle Drucke und Dichtigkeiten ist sie bei gleicher Temperatur gleich groß. Sie kann auch überhaupt konstant sein, dann ist $f'(T) = \text{const}$; aber sie ist, wie in Bd I gezeigt, nicht konstant, sondern wächst mit der Temperatur. Vgl. auch Abschn. 6.

Jeden überhitzten Dampf kann man sich derart verdünnt vorstellen, daß er dem idealen Gasgesetz folgt. In solchem Zustande ist dann seine spezifische Wärme c_v auch nur von der Temperatur abhängig und mit dieser ansteigend. Man bezeichnet c_v in diesem Gaszustand mit c_{v_0} (d. h. c_v für $p \cong 0$).

Anwendungen auf wirkliche (reale) Gase. Gase, die **genau** der Zustandsgleichung

$$pv = RT$$

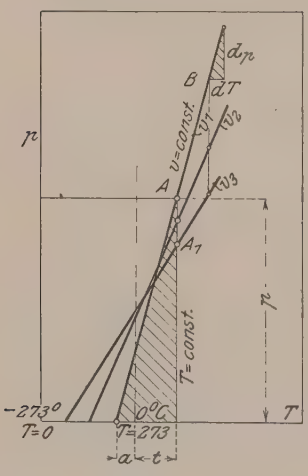


Fig. 10.

folgen, heißen ideale Gase, weil alle wirklichen, auch die beständigsten Gase in weiteren Grenzen des Druckes und der Temperatur gewisse Abweichungen von diesem idealen Gasgesetz zeigen. Die oben gezogenen Schlüsse können deshalb für wirkliche Gase auch nur angenähert gelten. In Wirklichkeit ändert sich daher die Energie mit dem Volumen, auch wenn die Temperatur unverändert bleibt; und wenn die Energie unverändert bleibt, während sich das Volumen vergrößert, so ändert sich die Temperatur. Thomson und Joule haben dies zuerst gezeigt und gefunden, daß bei allen Gasen außer Wasserstoff die Temperatur abnahm. (Bd. 1, Abschn. 59.) Die weitere Behandlung vgl. Abschn. 11.

Folgerungen für überhitzte Dämpfe. Versuche mit zahlreichen Dämpfen haben gezeigt, daß bei der Erwärmung unter konstantem Volumen der Druck wie bei den Gasen proportional mit der Temperatur steigt, d. h.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{konst.}$$

Abweichend von den Gasen ist aber die Konstante, d. h. der Druckanstieg für 1^0, nicht gleich p/T. Es gilt vielmehr nach Fig. 10

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{a+t},$$

worin a für eine und dieselbe Linie $v = \text{konst.}$ unveränderlich, dagegen für verschiedene solche Linien verschieden ist. Für überhitzten Wasserdampf wurde dieses Gesetz durch Münchener Versuche sehr genau bestätigt[1]) (Bd. I,

[1]) Gegen seine absolute Genauigkeit bei Wasserdampf sprechen andere Verhältnisse, vgl. Abschn. 6 und 9.

Abschn. 44b.) Dehnt sich nun Heißdampf isothermisch aus, Linie $A A_1$, so ist nach Gl. 7

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = AT \cdot \frac{p}{a+t} - Ap = Ap \cdot \left[\frac{T}{a+t} - 1\right].$$

Nun ist nach den Versuchen $a < 273$ (Fig. 10), daher ist die Klammer rechts immer positiv, die innere Energie des Heißdampfs von bestimmter Temperatur ist um so größer, je größer sein Volumen, je niedriger sein Druck ist. Mit sinkendem Druck werden die Unterschiede aber immer kleiner, weil a größer wird und der Dampf sich dem Gaszustand nähert. — Die Vergrößerung der Energie des isothermisch expandierenden Dampfes geht natürlich auf Kosten eines Teiles der zuzuführenden Wärme.

b) p und T sind unabhängig veränderlich.

Die Entwicklung führt auf ganz gleichem Wege zur Bestimmung der Energie, Entropie und Wärmezufuhr wie unter a. Es ist jedoch zweckmäßig, mit c_p anstatt c_v und mit dem Wärmeinhalt J anstatt mit der Energie U zu rechnen. Wir benützen daher die zweite Form der Hauptgleichung, Gl. Ia,

$$dQ = dJ - Avdp,$$

oder vereinigt mit der dritten Hauptgleichung, Gl. III

$$TdS = dJ - Avdp.$$

Hieraus wird

$$dS = \frac{dJ}{T} - \frac{Av}{T} dp.$$

Nun ist aber wegen

$$J = f(p, T)$$

auch

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p dT, \quad \ldots \quad (12)$$

daher

$$dS = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T - Av\right] dp.$$

Andererseits ist aber wegen

$$S = f_1(p, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad \ldots \quad (13)$$

Sollen nun die letzte und vorletzte Gleichung für alle beliebigen Werte von dT und dp identisch sein, so müssen die Koeffizienten von dT und dp in beiden gleich sein. Also ist

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p \quad \ldots \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \cdot \left[\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T - Av\right] \quad \ldots \quad (15)$$

Hieraus kann S eliminiert werden, indem man die erste Gleichung nach p bei konstantem T, die zweite nach T bei konstantem p ableitet. Die linken Seiten werden dann

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}, \quad \text{also gleich.}$$

Somit sind auch die Ableitungen der rechten Seiten gleich.

Also ist:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 J}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T}\cdot\left[\frac{\partial^2 J}{\partial p \partial T} - A\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] - \frac{1}{T^2}\cdot\left[\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T - Av\right],$$

oder
$$A\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_T - Av\right],$$

somit
$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_T = -\boldsymbol{AT}\cdot\left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_p + \boldsymbol{Av} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Hiermit ist der Wärmeinhalt, wenigstens soweit seine Änderung mit dem Druck bei isothermischer Zustandsänderung in Frage kommt, in p, v, T ausgedrückt. Für die gleichzeitige Änderung der Entropie folgt aus Gl. 15 mit Gl. 16

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{S}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_T = -\boldsymbol{A}\left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Die Änderungen von J und S bei beliebigen Zustandsänderungen folgen aus Gl. 12 und 13, wenn man noch beachtet, daß nach Gl. 3

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_p = c_p \quad \text{und nach Gl. 4} \quad T\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = c_p \quad \text{ist,}$$

$$\boldsymbol{dJ} = \boldsymbol{c_p dT} - \boldsymbol{A}\cdot\left[\boldsymbol{T}\left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_p - \boldsymbol{v}\right]\boldsymbol{dp} \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$$\boldsymbol{dS} = \frac{\boldsymbol{c_p}}{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{dT} - \boldsymbol{A}\cdot\left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_p \boldsymbol{dp} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

$$\boldsymbol{dQ} = \boldsymbol{c_p dT} - \boldsymbol{AT}\left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_p \boldsymbol{dp} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Diese Gleichungen entsprechen genau den Gl. 7—11 oben unter a; Anwendungen vgl. Abschn. 11.

Beispiele. 1. Für adiabatische Zustandsänderungen wird wegen $dS = 0$ aus Gl. 19 und 18

$$dJ = Avdp.$$

Im adiabatischen p, v-Diagramm Fig. 11 ist somit ein der Raumachse paralleler Streifen der Arbeitsfläche gleich der Abnahme von J, wie auch unmittelbar aus Gl. 2 oben folgt.

Allgemein gilt für beliebige Zustandsänderungen eines Gases wegen $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$ nach Gl. 18

$$dJ = c_p dT$$

oder

$$dJ = \frac{c_p}{R} d(pv) = \frac{Ak}{k-1} d(pv) \quad (18a)$$

also

$$J_2 - J_1 = \frac{Ak}{k-1}(p_2 v_2 - p_1 v_1) \,. \quad (18b)$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung für Gase geht auch aus Fig. 11 hervor, wenn man von A nach B auf der Adiabate und Isotherme übergeht. Auf der ersteren ändert sich dabei J um den Betrag

$$J' - J_1 = A \frac{k}{k-1}(p'v' - p_1 v_1) \quad (18c)$$

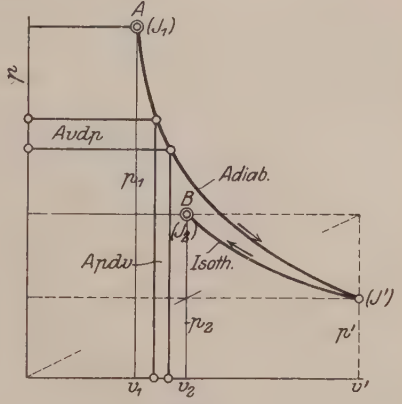


Fig. 11.

Auf der letzteren bleibt pv unverändert, so daß $p'v' = p_2 v_2$ und somit $J' - J_1 = J_2 - J_1$ ist.

Die Annahme, daß Gl. 18a und 18b auch für überhitzte und gesättigte Dämpfe gelten, sofern dieselben dem adiabatischen Gesetz $pv^k = \text{konst.}$ folgen, trifft zwar für die adiabatische Zustandsänderung zu, sonst jedoch nur angenähert oder gar nicht. Geht man nämlich, wie in Fig. 11, von A nach J' adiabatisch, von J' nach B auf einer Kurve konstanten Wärmeinhalts (Drosselkurve) über, so gilt zwar Gl. 18c, jedoch ist nicht mehr $p'v' = p_2 v_2$, weil nur die Drosselkurven der Gase gleichseitige Hyperbeln sind.

2. Von besonderem Interesse ist die Änderung des Wärmeinhalts J mit dem Druck bei gleichbleibender Temperatur.

Bei den idealen Gasen, die dem Gesetz $pv = RT$ folgen, ist in Gl. 18 der Klammerausdruck vor dp stets 0, also die Änderung dJ des Wärmeinhalts vom Druck unabhängig und nur abhängig von der Temperatur. Bei gleicher Temperatur ($dT = 0$) ist also J für alle Drücke gleich groß.

Bei den wirklichen Gasen und überhitzten Dämpfen hat dagegen in den gewöhnlichen Zustandsgebieten und insbesondere in der Nähe der Sättigung der Klammerausdruck in Gl. 18 stets einen positiven Wert. Im T, v-Diagramm dieser Körper (Fig. 12, auch Fig. 13 und Fig. 45) wird dieser Ausdruck durch den Unterschied der Subtangente und Abszisse, Strecke b (Fig. 12), dargestellt, der gewöhnlich positiv ist. Daher ergibt Gl. 18 mit $dT = 0$ den Wert

$$\left(\frac{dJ}{dp}\right)_T = -A \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] = -A \cdot b \,,$$

der negativ ist. Bei wachsendem Druck ($+ dp$) wird also dJ stets negativ, d. h. mit wachsendem Druck nimmt der Wärmeinhalt für gleiche Temperatur ab; mit abnehmendem Druck ($- dp$) also zu, Fig. 28, Abschn. 9.

Daraus folgt z. B., daß in der $J - S$-Tafel für Wasserdampf die Kurven konstanter Temperatur im Heißdampfgebiet nach der Seite des abnehmenden Druckes stets ansteigen müssen.

Da nach Abschn. 11 (Drosselung) die wirklichen Gase und überhitzten Dämpfe in den gewöhnlichen Zustandsgebieten stets eine Abkühlung bei der Drosselung zeigen, ebenfalls weil der Klammerausdruck in Gl. 18 gewöhnlich positiv ist, so kann man den obigen Satz auch so aussprechen: In den Zustandsgebieten, in denen die wirklichen Gase und überhitzten Dämpfe bei der Drosselung eine Abkühlung zeigen, nimmt der Wärmeinhalt bei gleich-

bleibender Temperatur mit abnehmendem Drucke zu. Nur in den Zustandsgebieten oberhalb der sogenannten Inversionszustände (Abschn. 12), in denen die Drosselung eine Erwärmung hervorbringt, wird der Wärmeinhalt bei gleichbleibender Temperatur mit abnehmendem Drucke kleiner. In den Inversionszuständen selbst bleibt der Wärmeinhalt bei kleinen Druckänderungen unverändert (wie bei den idealen Gasen).

c) p und v sind unabhängige Veränderliche.

Die Entwicklung wird hier einfacher als unter a und b. Wir haben wegen $U = f(p, v)$ für die Energieänderung

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p dv.$$

Nun ist aber

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

und hierin nach Gl. 1

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v,$$

daher

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

Ferner ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

und hierin nach Gl. 3a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = c_p - A\,p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

daher

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left[c_p - Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - Ap \quad \ldots \ldots \quad (22)$$

Gl. 21 und 22 beziehen sich auf Zustandsänderungen bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck. Für beliebige Zustandsänderungen wird

$$dU = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p - Ap\right] dv \quad \ldots \quad (23)$$

Die Entropieänderung wird nach Gl. III

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{A p dv}{T},$$

also mit Gl. 23

$$dS = \frac{c_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \frac{c_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \quad \ldots \quad (24)$$

und daher die Wärmemenge

$$dQ = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \quad \ldots \quad (25)$$

Beispiele. 1. Für die adiabatische Zustandsänderung die Änderung des Druckes mit dem Volumen anzugeben.

Mit $dS = o$, oder $dQ = o$, wird aus Gl. 24 oder 25

$$o = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv,$$

also

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_s = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad \ldots \quad (26)$$

Für Gase ist bekanntlich (Bd. I, Abschn. 25)

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_s = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v},$$

wie sich auch aus Gl. 26 mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

ergibt.

Für überhitzte Dämpfe ist nach Fig. 10

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{a+t} \; (a < 273), \quad \ldots \quad (27)$$

also größer als bei Gasen; und nach Fig. 12 (vgl. auch Abschn. 45, Bd. I und die Kurven v, T der Tafel IIa Bd. I)

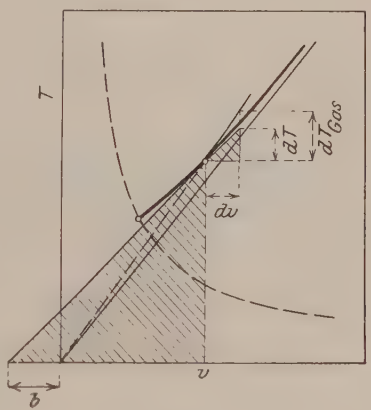


Fig. 12.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{b+v}{273+t} > \text{als bei Gasen}, \quad \ldots \quad (28)$$

worin b beim gleichen Druck mit wachsender Überhitzung immer kleiner und im Gaszustand Null wird. Man hat daher

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v} \cdot \frac{273+t}{a+t} \cdot \frac{1}{1+\frac{b}{v}}.$$

Verglichen mit dem Wert

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\text{gas}} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{p}{v}$$

zeigt dieser Ausdruck, daß die Adiabate der überhitzten Dämpfe genau ge-

nommen keine Hyperbel sein kann, wie man bei technischen Rechnungen anzunehmen pflegt; es müßte denn der Ausdruck

$$\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{273+t}{a+t} \cdot \frac{1}{1+\frac{b}{v}}$$

bei adiabatischer Änderung unverändert bleiben, was nicht der Fall ist.

Jedenfalls ist der Exponent der Adiabate nicht, wie bei den Gasen identisch mit dem Verhältnis c_p/c_v der spezifischen Wärmen. So wird der bekannte Exponent 1,3 der Heißdampfadiabate $pv^{1,3} = \text{konst.}$ nicht gleich dem Verhältnis c_p/c_v für Heißdampf sein.

2. Für die Änderung des Druckes mit dem Volumen bei der isothermischen Zustandsänderung erhält man mit

$$T = f(p, v)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv$$

mit

$$dT = 0$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

Für Gase, die dem Gesetz $pv = RT$ folgen, wird also mit den Werten der beiden Quotienten nach Beisp. 1

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -\frac{p}{v},$$

d. h. die isothermische Druckvolumenkurve ist eine gleichseitige Hyperbel, wie es nach der Zustandsgleichung mit $T = \text{konst.}$ sein muß. Gasförmige Körper, die nicht der einfachen Zustandsgleichung folgen, wie alle Gase bei sehr hohen Dichten, haben auch andere isothermische Kurven (vgl. z. B. Gl. 1 Abschn. 15).

Vergleichung der Gl. 26 und 28 ergibt, daß sich die Neigungen der durch den gleichen Punkt p, v gehenden adiabatischen und isothermischen Kurve beliebiger (homogener) Körper verhalten wie

$$\frac{\left(\frac{dp}{dv}\right)_S}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_T} = \frac{c_p}{c_v} \quad [1] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

Ersetzt man die beiden Kurven durch allgemeine Hyperbeln

$$p \cdot v^m = \text{konst. (Isotherme)}$$

$$p \cdot v^k = \text{konst. (Adiabate)},$$

so wird wegen

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -m\frac{p}{v}, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_S = -k \cdot \frac{p}{v}$$

für beliebige Körper

$$k = \frac{c_p}{c_v} \cdot m,$$

also nur für $m = 1$ (ideale Gase)

$$k = c_p/c_v.$$

[1]) Eichelberg, Forsch.-Arb. 220.

3. Aus Gl. 23 folgt mit $dS = 0$ $dU = -Apdv$. Im adiabatischen p, v-Diagramm (Fig. 11) stellt somit ein der Druckachse paralleler Flächenstreifen nicht nur die absolute Gasarbeit, sondern auch die Änderung der inneren Energie dar. Bei Gasen wird

$$dU = \frac{1}{k-1} d(pv).$$

6. Allgemeines Verhalten der spezifischen Wärmen c_p und c_v.

Der **Unterschied** der spezifischen Wärmen c_p und c_v der Gase ist nach Bd I A. 21 für ein und dasselbe Gas unveränderlich, wie sich auch c_p und c_v selbst mit der Temperatur ändern mögen. Es ist für ein bestimmtes Gas

$$c_p - c_v = AR$$

und für alle Gase

$$mc_p - mc_v = 1{,}985,$$

mit m als Molekulargewicht des Gases.

Diese Beziehungen verlieren aber ihre Genauigkeit oder werden ungültig, wenn der Körper nicht mehr genau der Zustandsgleichung

$$p \cdot v = RT$$

folgt, wie die überhitzten Dämpfe in der näheren oder weiteren Umgebung der Sättigung, oder gar einem ganz anderen Zustandsgesetz wie die tropfbaren Flüssigkeiten.

Die Beziehungen in Abschn. 2 und 5 gestatten die Ermittlung des Unterschieds $c_p - c_v$ für einen beliebigen (homogenen) Körper, dessen Zustandsgesetze bei konstantem Druck und Volumen bekannt sind.

Die bei einer beliebigen Zustandsänderung zuzuführende Wärme ist nach Abschn. 5 Gl. 11

$$dQ = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv + c_v dT.$$

Wendet man diese Beziehung auf eine Zustandsänderung mit konstantem Druck an, so wird wegen

$$dQ = c_p dT_p$$

$$c_p dT_p = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv_p + c_v dT_p,$$

also

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

oder, da nach Abschn. 1

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \ldots\ldots (1)$$

Die gleiche Beziehung folgt aus der Gl. 20 Abschn. 5 unter b), wenn man diese auf eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen anwendet. Fig. 13 zeigt Gl. 1 in graphischer Darstellung. Die Subtangenten v' an die Isobare der v, T-Tafel und p' an die Isochore der p, T-Tafel sind

$$v' = T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \qquad p' = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

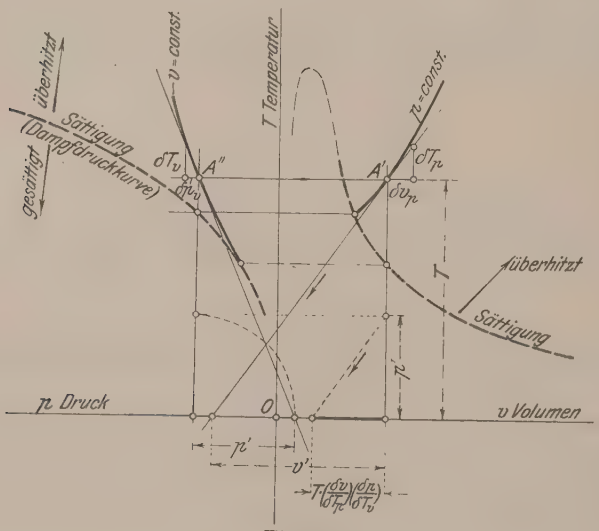


Fig. 13.

Die stärker gezogene Strecke auf der v-Achse ist nach der Konstruktion Fig. 13 gleich $p'v'/T$, also gleich der mit A dividierten rechten Seite von Gl. 1.

Für Gase folgt aus Gl. 1 die bekannte Beziehung, da nach Abschn. 1 (Beispiel)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{v} \cdot \frac{v}{T} = \frac{R}{T}$$

ist,

$$c_p - c_v = AR.$$

Für überhitzte Dämpfe ist nach Abschn. 5 sowohl $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, die Druckänderung bei Erwärmung unter konstantem Volumen, als auch $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, die Volumenänderung bei Erwärmung unter konstantem Druck größer als bei einem idealen Gas. Daher ist um so mehr das Produkt dieser Werte größer als im Gaszustand. Nach Gl. 1 folgt hieraus, daß für überhitzte Dämpfe

$$c_p - c_v > AR$$

ist, wenn R die Gaskonstante des Körpers bezeichnet (z. B. für Wasserdampf $R = 47{,}1$).

Schreibt man nach Abschn. 5 c) Beisp. 1.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{p}{a+t} \cdot \frac{b+v}{273+t},$$

so erhält man

$$c_p - c_v = A \cdot T \cdot \frac{p}{a+t} \cdot \frac{b+v}{273+t},$$

oder

$$c_p - c_v = A \cdot \frac{p\,(b+v)}{a+t} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Mit $b = o$, $a = 273$ (Gaszustand) würde daraus wieder

$$c_p - c_v = A \cdot \frac{pv}{T} = AR.$$

Für überhitzten Wasserdampf von 10 at ist z. B. an der Sättigungsgrenze nach Bd. I, Abschn. 44 (Tabelle) $a = 175^0$, mit $t = t_s = 179{,}1^0$, $v = v_s = 0{,}198$ cbm/kg. Ferner kann man aus der TVS-Tafel, Bd. I, Anhang, durch Ziehen einer Tangente an die Kurve $p = 10$ at im TV-Teil erhalten $(\partial v/\partial T)_p = 1/1680$, also wegen $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{b+v}{T}$, $b + v = (273 + 179{,}1)/1680 = 0{,}269$.

Aus der Lindeschen Zustandsgleichung (Bd. I, Abschn. 39)

$$pv = 47{,}1\,T - p\,(1 + 0{,}000\,002\,p)\left[0{,}031\left(\frac{373}{T}\right)^3 - 0{,}0052\right]$$

folgt durch Ableitung nach T bei $p = \text{konst.}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{47{,}1}{p} + (1 + 0{,}000\,002\,p)\;0{,}093 \cdot \left(\frac{373}{T}\right)^3 \frac{1}{T} \quad \ldots\ldots (3)$$

Mit $p = 10$ at, $T = 179{,}1 + 273 = 452{,}1$ wird hieraus

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{6{,}09}{10\,000} = \frac{1}{1642},$$

also

$$b + v = 452{,}1/1642 = 0{,}275,$$

$$c_p - c_v = \frac{1}{427} \cdot \frac{10 \cdot 10\,000 \cdot 0{,}275}{175{,}5 + 179{,}1} = 0{,}181_5.$$

Für den gasförmigen Zustand würde dagegen

$$c_p - c_v = \frac{1{,}985}{18{,}016} = 0{,}11$$

sein.

Abhängigkeit der Werte c_p und c_v vom Druck bei gleicher Temperatur.

Bei den Gasen sind c_p und c_v vom Druck unabhängig (vgl. A. 5, a). Sobald aber das Gasgesetz nicht mehr befolgt wird, hört diese Unabhängigkeit auf. Aus den dort abgeleiteten Beziehungen

ergibt sich die Veränderung von c_p und c_v mit dem Druck bzw Volumen, wie folgt.

Aus der Zustandsänderung bei konstantem Druck folgt

$$T \cdot dS_p = c_p \cdot dT_p$$

oder

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \text{ (Gl. 4, Abschn. 5).}$$

Ferner ergab sich unter b, Abschn. 5, Gl. 17

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -A \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Leitet man diese beiden Gleichungen nach p bei konst. T, bzw. nach T bei konst. p ab, so erhält man

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$$

und

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = -A\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

Die linken Seiten sind gleich, daher wird

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{c_p}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_{\boldsymbol{T}} = -\boldsymbol{A\,T}\left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{v}}{\partial \boldsymbol{T^2}}\right)_{\boldsymbol{p}} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Eine ganz ähnliche Herleitung ergibt die entsprechende Beziehung für c_v. Aus der Zustandsänderung bei konstantem Volumen folgt zunächst

$$T \cdot dS_v = c_v \cdot dT_v$$

oder

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T}.$$

Ferner ergab sich unter a, Abschn. 5.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Leitet man die erste Gleichung ab nach v bei konstantem T, die zweite nach T bei konstantem v, so werden die linken Seiten wieder gleich und man erhält

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{c_v}}{\partial \boldsymbol{v}}\right)_{\boldsymbol{T}} = \boldsymbol{A\,T}\left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{p}}{\partial \boldsymbol{T^2}}\right)_{\boldsymbol{v}} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Will man statt der Abhängigkeit vom Volumen, wie in der letzten Gleichung für c_v, diejenige vom Druck, so hat man nur zu schreiben

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

und erhält mit Gl. 5

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = AT \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5a)$$

Die Gleichungen 4 und 5 bestätigen zunächst die Unabhängigkeit von c_p und c_v für ideale Gase vom Druck und Volumen. Da nämlich für solche Gase im v, TDiagramm die Linien gleichen Druckes und im p, T-Diagramm die Linien gleichen Volumens Gerade durch den Ursprung sind, so ist für den gleichen Druck $\frac{\partial v}{\partial T}$, für das gleiche Volumen $\frac{\partial p}{\partial T}$ unveränderlich. Daraus folgt dann

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0,$$

also

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0,$$

somit

$$c_p = \text{konst.} + f_1(T), \qquad c_v = \text{konst.} + f_2(T),$$

d. h. c_p und c_v können nur Funktionen der Temperatur, nicht des Druckes und Volumens sein.

Veränderlichkeit der spez. Wärmen auf Grund der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Diese Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

stellt das Verhalten der überhitzten Dämpfe bis zur Sättigungsgrenze, jedenfalls grundsätzlich richtig dar. Wenn sich auch gezeigt hat daß a und b in weiten Gebieten der Zustandsfläche nicht unveränderlich sind, so läßt sich doch in engeren Gebieten durch geeignete Wahl von a und b auf Grund von Versuchen der Zustand annähernd richtig durch die Gleichung darstellen. Was folgt nun aus dieser Gleichung für die Veränderlichkeit von c_p und c_v mit dem Druck? Schreibt man

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v - b}$$

und leitet nach T bei $v = \text{konst.}$ ab, so wird

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}.$$

Für ein und dasselbe Volumen v ist also $\partial p/\partial T$ unveränderlich. Im p, T-Diagramm sind nach dieser Gleichung die Linien $v = \text{konst.}$ Gerade mit um so größerer Neigung gegen die T-Achse, je kleiner das Volumen, je größer also bei gleicher Temperatur der Druck ist, vgl. Fig. 10.

In Abschn. 5 unter a (Folgerungen) wurde bereits hervorgehoben, daß zahlreiche Dämpfe, u. a. auch der Wasserdampf, ein solches Ver-

halten nach Versuchen tatsächlich zeigen, so weit die Genauigkeit der Versuche reicht.

Dies vorausgesetzt, wird nun

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0\,,$$

und zwar für alle Volumina. Also nicht nur für Gase, die der Gleichung $pv = RT$ folgen, sondern auch für Dämpfe, die der van der Waalsschen Gleichung folgen oder wenigstens geradlinige Isochoren in der p, T-Tafel besitzen, wird hiernach mit Gl. 5a

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0\,,$$

$$c_v = \text{konst.} + f(T) = (c_v)_0\,.$$

Die spezifische Wärme c_v ändert sich mit dem Druck und Volumen nicht, sondern nur mit der Temperatur.

Anders verhält sich aber unter den gleichen Umständen c_p. Im v, T-Diagramm sind die Linien gleichen Druckes keine Geraden, nach der van der Waalsschen Gleichung so wenig, wie nach direkten Versuchen (vgl. z. B. die Linien $p = \text{konst.}$ in der Zustandstafel für Wasserdampf, Bd. I). Die allgemeine Form dieser Kurven zeigt z. B. Fig. 25. Daher ist auch $\partial^2 v/\partial T^2$ nicht gleich Null, sondern es besitzt endliche und zwar negative Werte, die nicht nur bei gleichem Druck mit abnehmender Temperatur, sondern auch bei gleicher Temperatur mit zunehmendem Drucke absolut größer werden[1]). Daraus folgt sofort mit Gl. 4, daß c_p bei gleicher Temperatur mit wachsendem Drucke größer wird. Je mehr sich jedoch der überhitzte Dampf dem Gaszustand nähert, d. h. je kleiner sein Druck bei gleicher Temperatur ist, um so näher müssen die c_p-Werte dem Werte c_{p0} für den Gaszustand (bei dieser Temperatur) liegen. Auf Grund dieser Überlegung muß sich daher grundsätzlich ein Verlauf von c_p ergeben, wie ihn Fig. 14 mit T als Abszissen zeigt. Bei gleicher Temperatur steigt c_p mit dem Drucke und bei kleinerer Temperatur ist dieser Anstieg (die Entfernung der Kurven für c_p bei gleichem Druck) größer als bei höherer Temperatur. Dies ist aber der Verlauf, wie ihn auch die bekannten Münchener Versuche über c_p für Wasserdampf zeigen.

---

[1]) Mit ϱ als Krümmungsradius der Kurven Fig. 25 hat man

$$\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2\right]^{3/2}}{\varrho}\,.$$

Mit abnehmender Temperatur wird ϱ kleiner, $\frac{\partial v}{\partial T}$ größer, aus beiden Ursachen also $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ größer.

Bei höheren Temperaturen müssen alle c_p-Kurven, Fig. 14, steigen, weil c_{p0} (bei den Gasen) mit der Temperatur zunimmt. Bei tieferen Temperaturen können aber die Kurven auch steigen, weil mit Annäherung an das Sättigungsgebiet die Krümmungen der Kurven p = konst.

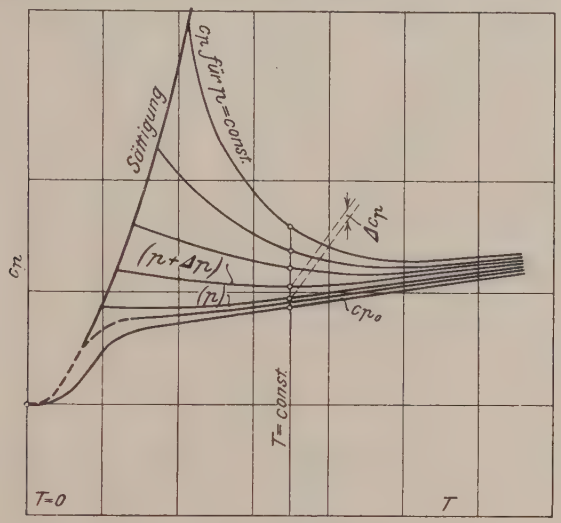


Fig. 14.

Fig. 25 erheblich schärfer werden und somit $\partial^2 v/\partial T^2$ stark zunimmt. Bei sehr niedrigen Drücken kann aber ein ununterbrochenes Fallen eintreten, jedenfalls bis zu sehr viel tieferen Temperaturen als bei höheren Drücken.

Auch aus der Veränderlichkeit von $c_p - c_v$ lassen sich gleiche Schlüsse ziehen. Wenn c_v konstant ist für verschiedene Drücke bei gleicher Temperatur, $c_p - c_v$ aber sich mit dem Drucke ändert, so muß eben c_p mit dem Drucke zunehmen, und zwar um ebensoviel, als $c_p - c_v$ zunimmt.

Vergleicht man nun den aus der van der Waalsschen Gleichung folgenden Anstieg zwischen zwei Temperaturen (bei gleichem Drucke) mit dem Anstieg nach den Münchener Versuchen, so findet man, daß der Anstieg bei den letzteren noch größer ist. Daraus folgt, daß die Grundlage, von der oben ausgegangen ist, geradlinige Isochoren in der p, T-Tafel, bei Wasserdampf doch nicht ganz genau erfüllt sein kann, und daß daher die Isochoren der Münchener Versuche über das Volumen des Wasserdampfs doch eine geringe, nicht mehr direkt wahrnehmbare Krümmung aufweisen müßten.

Man kann hieraus schließen, daß es nicht möglich ist, von der Zustandsbeziehung p, v, T ausgehend — diese sei analytisch oder nur graphisch gegeben —, ganz zutreffende Werte von c_p zu ermitteln, weil kleinste Abweichungen der Isochoren vom geradlinigen Verlauf

das Ergebnis erheblich beeinflussen. Noch weniger ist zu erwarten, daß man, ausgehend von empirischen Zustandsgleichungen, die sich in einem engeren Gebiet an Versuche anschließen, c_p berechnen könnte. Zu gänzlich falschen Anschauungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Druck und Temperatur hatten gewisse ältere annähernde Zustandsgleichungen für Wasserdampf geführt. Dagegen ließ z. B. die R. Lindesche Zustandsgleichung, die auf Grund der sehr genauen Münchener Versuche aufgestellt wurde, die Zunahme von c_p mit dem Druck und seine Abnahme mit der Temperatur bei gleichem Druck in Sättigungsnähe sehr deutlich erkennen.

Allgemein kann man aber schließen: Alle überhitzten Dämpfe, die gerade oder sehr angenähert gerade Isochoren besitzen, müssen für c_p den typischen Verlauf der Münchener Werte für überhitzten Wasserdampf zeigen. — Die Veränderlichkeit von c_v ist viel geringer als die von c_p.

Zu einem allgemeinen Ausdruck für c_p auf Grund der van der Waalsschen Gleichung gelangt man leicht auf folgende Weise. In dem Ausdruck

$$c_p - c_v = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

ist nach obigen c_v gleich c_{v0}, d. h. gleich seinem Wert im Gaszustand, also nur abhängig von der Temperatur, wie groß auch der Druck sei. Wir setzen also

$$c_p - (c_{v_0})_T = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

Wie im Abschn. 13 ist es zweckmäßig, mit den reduzierten Werten von p, v, T zu rechnen. In Gl. 11 wird damit

$$T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \mathfrak{t} \cdot T_k \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_v \cdot \frac{p_k}{T_k} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_p \cdot \frac{v_k}{T_k}$$

$$= \mathfrak{t} \cdot \frac{p_k v_k}{T_k} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_\mathfrak{v} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_p .$$

Setzt man dies in Gl. 6 ein und

$$\frac{p_k \cdot v_k}{T_k} = \frac{3}{8} R ,$$

so wird

$$c_p - (c_{v_0})_T = \frac{3}{8} A R \mathfrak{t} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_p \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

Hierin ist mit der van der Waalsschen Gleichung

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t}$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_\mathfrak{p} = \frac{1}{3} \frac{3\mathfrak{v} - 1}{\mathfrak{t} - \frac{1}{4} \frac{(3\mathfrak{v} - 1)^2}{\mathfrak{v}^3}}$$

und

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_\mathfrak{v} = \frac{8}{3\mathfrak{v} - 1} .$$

Hiermit wird aus Gl. 7

$$c_p - (c_{v_0})_T = RA \cdot \frac{t}{t - \frac{1}{4}\frac{(3\mathfrak{v}-1)^2}{\mathfrak{v}^3}} \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

womit c_p für jeden Zustand im Überhitzungsgebiet berechenbar ist, wenn man c_v für den Gaszustand bei der entsprechenden absoluten Temperatur $T = t \cdot T_k$ kennt.

Mit $(c_{p_0})_T - (c_{v_0})_T = AR$ wird auch

$$c_p - (c_{p_0})_T = AR \cdot \left(\frac{t}{t - \frac{1}{4}\frac{(3\mathfrak{v}-1)^2}{\mathfrak{v}^3}} - 1 \right) \quad \ldots\ldots (9)$$

und mit

$$k_0 = \left(\frac{c_{p_0}}{c_{v_0}}\right)_T$$

$$\left(\frac{c_p}{c_{p_0}}\right)_T = 1 + \frac{k_0 - 1}{k_0} \cdot \frac{1}{\frac{4\mathfrak{v}t}{\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2} - 1} \quad \ldots\ldots (10)$$

oder

$$c_p = c_{p_0} + \frac{AR}{\frac{4\mathfrak{v}t}{\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2} - 1} \quad \ldots\ldots (10\,a)$$

Legt man die nicht reduzierte van der Waalssche Gleichung zugrunde

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

so erhält man auf dem gleichen Wege

$$c_p = c_{p_0} + \frac{AR}{\frac{vT}{2a\left(1 - \frac{b}{v}\right)^2} - 1} \quad \ldots\ldots (10\,b)$$

In Fig. 15 sind die Werte c_p/c_{p_0} nach Gl. 10 mit $k_0 = 1{,}4$ als Ordinaten zu den reduzierten Temperaturen als Abszissen aufgetragen, wobei die Werte für gleichen Druck verbunden sind. Die ausgezogenen Kurven gehören dem Gebiet unterhalb des kritischen Druckes, die gestrichelten dem Gebiet oberhalb desselben an. Die ersteren, die auf der Sättigungslinie endigen, zeigen den typischen Verlauf der spezifischen Wärme im Überhitzungsgebiet in Sättigungsnähe, wie er zuerst und bis jetzt allein bei den bekannten Münchener Versuchen für den überhitzten Wasserdampf gefunden worden ist. Die obere Grenze dieser Kurvenschar bildet die Kurve $\mathfrak{p} = 1$ des kritischen Druckes, die zur Ordinate $\mathfrak{v} = 1$ asymptotisch verläuft, da im kritischen Punkt mit $t = 1$, $\mathfrak{p} = 1$, $\mathfrak{v} = 1$, $c_p = \infty$ wird. Die untere Grenze wird von der Wagrechten $c_p/c_{p_0} = 1$ gebildet. Um für irgendeinen überhitzten Dampf die wahren Werte von c_p zu finden, hat man das zu der betreffenden Temperatur gehörige c_{p_0} mit dem zur gleichen Temperatur gehörigen Verhältnis c_p/c_{p_0} zu multiplizieren. Da c_{p_0} bei allen Gasen mit T ansteigt, so müssen die Kurven konstanten Druckes im Diagramm der wahren spezifischen Wärmen tiefste Punkte durchlaufen, deren Lage durch den Verlauf von c_{p_0} mitbestimmt wird, eine Erscheinung, die vom überhitzten Wasserdampf gleichfalls bekannt ist.

Die gestrichelten Kurven zeigen Höchstwerte, die um so kleiner sind, je höher der Druck ist. Bei Temperaturen in weiterer Entfernung von der kritischen nehmen die gestrichelten Kurven einen ähnlichen Verlauf wie die ausgezogenen. Werte von c_p, die diesem Gebiet angehören, sind von Noell[1]) aus Drosselversuchen mit Luft errechnet worden. Sie sind in Fig. 16 aufgetragen. Da die Werte in dem Gebiet zwischen $t = 2$ und 4 liegen, so entsprechen sie der Verlängerung der gestrichelten Kurven in Fig. 15 nach rechts.

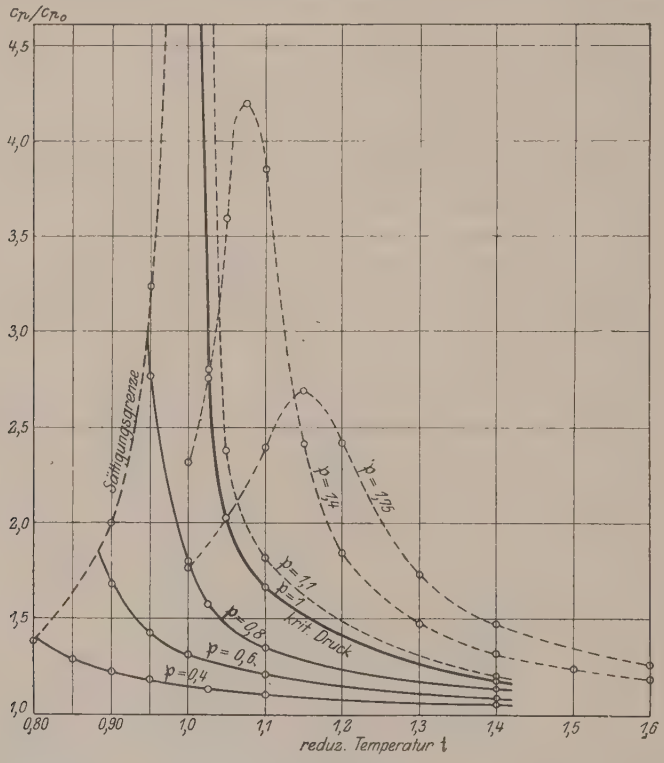


Fig. 15.

Die allgemeine Gesetzmäßigkeit stimmt mit Fig. 15 überein. Die Kurve für 200 at ($\mathfrak{p} = \mathfrak{r}\mathfrak{d} \cdot 5$) läßt in der Nähe von -55^0 deutlich den verlangsamten Anstieg erkennen, der zum Höchstpunkt führt und eine Überschneidung mit der Kurve für 150 at bedingt, wie in Fig. 15. — Für CO_2 hat V. Fischer in der Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie 1921, Heft 12 ein Diagramm der spezifischen Wärmen aus den vorhandenen Zustandstafeln abgeleitet, das in überraschender Weise mit Fig. 15 dem allgemeinen Verlauf nach übereinstimmt.

In Fig. 17 sind ferner für eine reduz. Temperatur $t = 2{,}5$ (bei Luft $T = 133 \cdot 2{,}5 = 332{,}5^0$ abs. $= -59{,}5^0$ C) die spezifischen Wärmen nach Gl. 10a für Luft mit $c_{p_0} = 0{,}2413$ als Ordinaten zu den Drücken als Abszissen aufgetragen. Die Kurve zeigt einen Höchstwert, der, wie sich leicht durch Differentiation von Gl. 10 bei konstantem t ergibt, für alle Temperaturen bei $\mathfrak{v} = 1$

[1]) Noell, Dissertation. München 1914.

liegt, also für eine bestimmte Temperatur bei $\mathfrak{p} = 4\,\mathfrak{t} - 3$, für $\mathfrak{t} = 2{,}5$ somit bei $\mathfrak{p} = 7$ und für Luft bei $7 \times 40{,}4 = 282{,}8$ at. In die gleiche Figur sind die

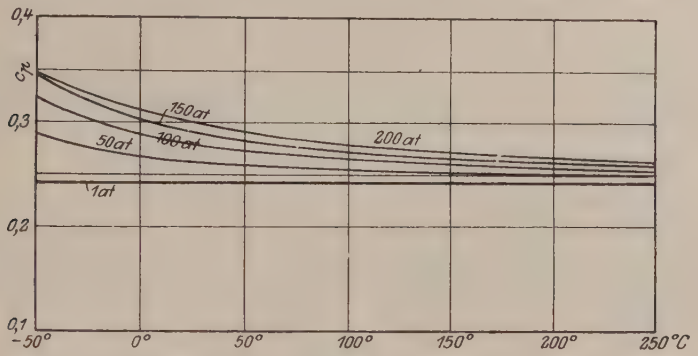


Fig. 16.

Versuchsergebnisse von Holborn und Jakob[1]) eingetragen. Auch hier wird der allgemeine Verlauf, wie er sich aus der van der Waalsschen Gleichung ergibt, durch den Versuch bestätigt, wenn auch quantitativ eine nicht unerhebliche

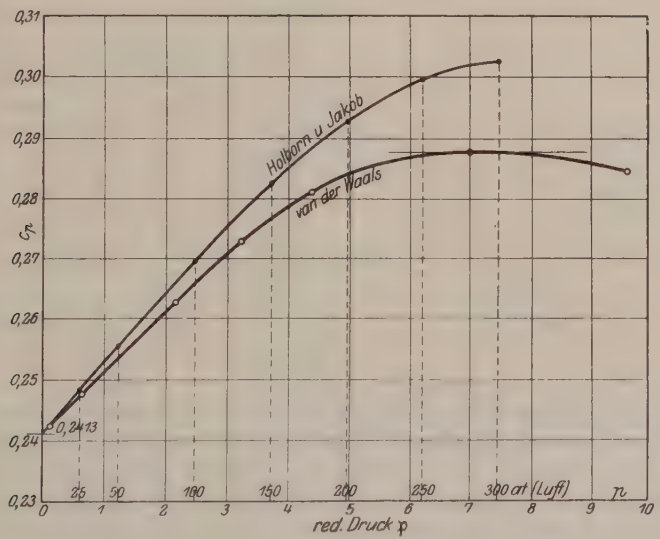


Fig. 17.

Abweichung besteht. Diese läßt sich fast völlig beseitigen, wenn man in Gl. 10 statt 4 im Nenner 3,3 setzt. Sie hat ihre Ursache offenbar darin, daß in Wirklichkeit die Konstanten a, b und R der van der Waalsschen Gleichung nicht genau nach den Beziehungen in Abschn. 15 mit den wahren kritischen Daten

[1]) Forsch. Arb. 187 und 188.

zusammenhängen. Setzt man im Nenner von Gl. 10b diese Werte ein, so wird

$$\frac{vT}{2a\left(1-\frac{b}{v}\right)^2}=\frac{3}{2}\cdot\frac{\mathfrak{v}\cdot\mathfrak{t}\cdot RT_k}{p_k v_k\left(3-\frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2},$$

ein Wert, der nur mit $p_k v_k/T_k = 3R/8$ mit dem Nenner in Gl. 10 identisch wird. Gerade diese Beziehung ist aber bei Luft nicht genau erfüllt. — Nach Holborn und Jakob ist bei 60° C

$$10000\, c_p = 2414 + 2{,}86\, p + 0{,}005\, p^2 - 0{,}0000106\, p^3;$$

bei tieferen Temperaturen muß sich nach dem Obigen eine stärkere Zunahme von c_p ergeben, als nach dieser Gleichung. Weiteres hierüber vgl. Abschn. 14a.

Im ganzen bilden die Ergebnisse dieses Abschnitts eine glänzende Bestätigung der van der Waalsschen Gleichung bezüglich der spezifischen Wärmen im nicht idealen Gaszustand, mindestens in qualitativer Hinsicht. Weiteres vgl. Abschn. 14b.

7. Die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen.

Es ist zwar seit langem bekannt, daß die spez. Wärme der festen Körper wie die der Gase mit der Temperatur abnimmt. Durch die Forschungen von Nernst sind jedoch über das Verhalten der spez. Wärmen bei sehr tiefen Kältegraden ganz neue Erkenntnisse gewonnen worden, die nicht nur für die Kenntnis der spez. Wärmen selbst, sondern auch für das allgemeine Verhalten der Materie und für die Natur der Wärme, sowie insbesondere für die Gesetze der chemischen Reaktionen von höchster Bedeutung sind. Erst durch diese Forschungen ist auch eine ununterbrochene Verbindung zwischen den Gebieten der thermischen und chemischen Vorgänge geschaffen worden.

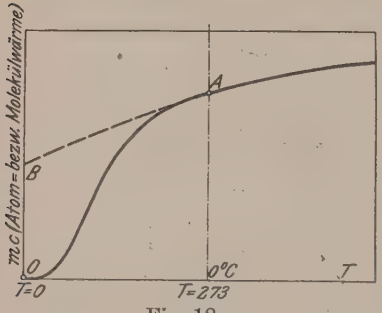


Fig. 18.

Bis vor wenigen Jahren war die allgemeine Anschauung, daß das Sinken der spez. Wärme fester und unterkühlter flüssiger Körper sich zwar bis zu den tiefsten Temperaturen fortsetzen könne, daß aber bei $T = o$, im absoluten Nullpunkt der Temperatur, die spezifische Wärme immer noch endliche Werte von der Größenordnung derjenigen bei gewöhnlichen Temperaturen besitzen müsse. Man extrapolierte demgemäß[1]) die Kurven der spez. Wärmen nach unten hin wie in Fig. 18, gestrichelte Kurve AB. Diese Annahme hat sich nun auf Grund von Versuchen, die seit dem Jahre 1911 von Nernst bei Temperaturen bis herab zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ausgeführt wurden, als irrig erwiesen. Die Versuche ergaben vielmehr, daß die spez. Wärmen der verschiedensten, einfachen und zusammengesetzten, festen Körper von gewissen Kältegraden an sehr

[1]) Auch Nernst verfuhr bei Aufstellung des neuen Wärmetheorems (1906) noch so, nur mit der Maßgabe, daß bei $T = o$ die spez. Wärmen eines und desselben Körpers in verschiedenen Modifikationen gleich gesetzt wurden.

beschleunigt abfallen und bei $T = 0$ verschwinden. Die Abnahme gegen den absoluten Nullpunkt ist derart, daß noch bei endlichen Temperaturen die spez. Wärme unmeßbar kleine Beträge annimmt. Besonders auffallend ist die letztere Erscheinung beim festen Kohlenstoff in der Modifikation des Diamanten (und wohl sicher auch beim amorphen und graphitischen Kohlenstoff), für den die spezifische Wärme schon bei etwa 40^0 abs. unmeßbar klein wird. Bei den Metallen liegt diese Grenze erheblich tiefer.

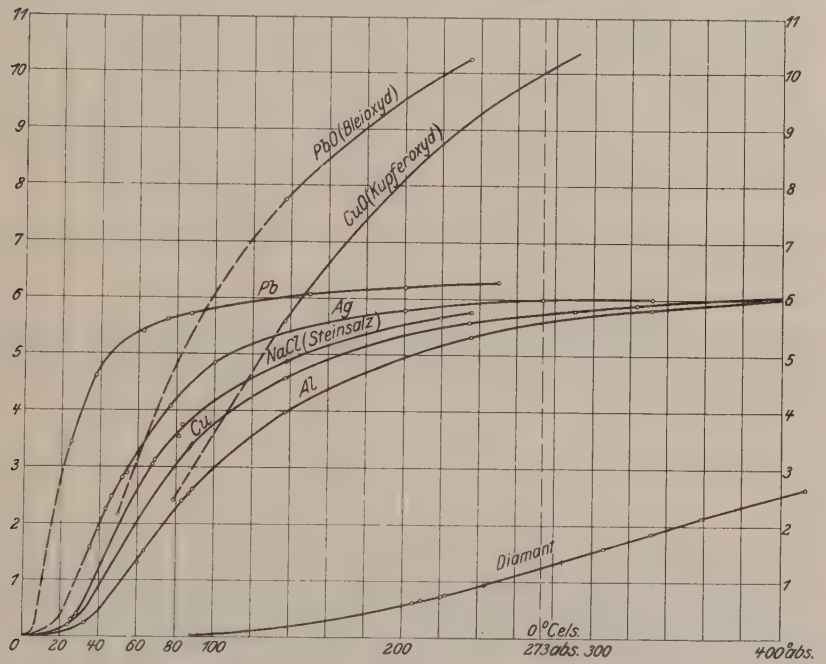


Fig. 19.

Fig. 19 zeigt einen Teil der Nernstschen Messungsergebnisse. Als Ordinaten sind die Atom- bzw. Molekularwärmen[1]), als Abszissen die absoluten Temperaturen aufgetragen. Bei Temperaturen über 273^0 abs. (0^0 C) besitzen die verschiedenen Metalle nur wenig verschiedene Atomwärmen im Betrage von ungefähr 6 Cal/Mol, ein Verhalten, das als Dulong-Petitsches Gesetz bekannt ist. Der beschleunigte Abfall beginnt jedoch für die einzelnen Metalle bei sehr verschiedenen Temperaturen, am spätesten beim Blei, am frühesten beim Aluminium. Demgemäß sind bei tiefen Kältegraden die Atomwärmen sehr verschieden und das Dulong-Petitsche Gesetz versagt

[1]) d. h. die mit den Atom- bzw. Molekulargewichten m multiplizierten spez. Wärmen c für 1 kg, oder die spez. Wärmen für je m kg des Stoffes.

hier vollständig. Den Absolutwerten nach entfernt sich der Diamant am weitesten von den Atomwärmen der Metalle. Die Annäherung an einen Höchstwert, wie bei den Metallen, ist erst bei hohen Wärmegraden zu erwarten (vgl. auch Fig. 72, die Werte für Kohlenstoff).

Was die sehr kleinen Werte von mc bei tiefsten Temperaturen für das tatsächliche Verhalten der Stoffe gegenüber Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung zu bedeuten haben, zeigt folgende Überlegung. Nach der Begriffsbestimmung der spez. Wärme ist

$$\Delta Q = (mc)\,\Delta T,$$

worin (mc) der Mittelwert der spez. Molekular-Wärme über ein kleines Temperaturgebiet ΔT ist.

Es ist also

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{mc}.$$

Hat nun (mc) einen sehr kleinen Wert, z. B. 1/1000, wie für Diamant bei etwa 55^0 abs., so wird

$$\Delta T = 1000\,\Delta Q.$$

Bei Temperaturen um $+100^0$ C hat dagegen (mc) z. B. den Wert 2, daher ist

$$\Delta T = \frac{1}{2}\Delta Q.$$

Dieselbe kleine Wärmemenge ΔQ bringt sonach bei tiefen Kältegraden eine im Verhältnis $1000 : 1/2 = 2000$ mal größere Temperatursteigerung hervor! Wählt man z. B. $\Delta Q = 1/1000$ Cal, so wird bei höheren Temperaturen

$$\Delta T = \frac{1}{2000}\,\text{Grad},$$

bei niedrigen

$$\Delta T = 1^0.$$

Dieses sehr unerwartete Verhalten steht in schroffem Gegensatz zu den Folgerungen der kinetischen Theorie der Wärme in festen Körpern (statistische Mechanik), die verlangt, daß mc_v unabhängig von der Temperatur gleich dem Dulong-Petitschen Werte sei und daß demzufolge die Energie fester Körper der Temperatur proportional sein müsse. Ähnliche Widersprüche mit den Beobachtungen in der Theorie der Lichtstrahlung hatten M. Planck zur Aufstellung der sogenannten Quantenhypothese der Lichtstrahlung geführt. Nach dieser ist die Energie eines schwingenden Gebildes von molekularen Abmessungen (Oszillator) keine stetig veränderliche Größe, sie kann vielmehr nur nach ganzen Vielfachen eines bestimmten Elementarquantums wachsen. Indem Einstein diese Theorie auf die Schwingungen der Atome der festen Körper ausdehnte und für die Energie des schwingenden Atoms eine dem Planckschen Ausdruck entsprechende Formel ansetzte, konnte er durch Ableitung dieses Ausdruckes nach der Temperatur die nachstehende Formel für die spez. Wärme aufstellen, die in der graphischen Darstellung eine überraschende Übereinstimmung mit dem allgemeinen Verlauf der Versuchskurven nach Nernst zeigt. Andere haben diese Theorie erweitert und abgeändert[1]).

Die Versuchstatsachen bestehen indessen zu Recht ohne jede Rücksicht auf diese Erklärungsversuche, und ihre Verwertung für die Thermodynamik ist ebensowenig an die Quantentheorie gebunden, wie die Verwertung der Gasgesetze an die kinetische Gastheorie.

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung vgl. Die Naturwissenschaften, Heft 17, 1919 (Planck-Heft), Fr. Reiche, Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung.

Formeln für die spez. Wärme.

Nach der Einstein-Planckschen Theorie sollte sein

$$mc = 3\,\mathfrak{R}_{cal}\,\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

worin bedeutet $\mathfrak{R}_{cal} = 1{,}985$ die allgemeine Gaskonstante in Cal, $e = 2{,}7183$ die Basis der natürlichen Logarithmen, ν die sekundliche Eigenschwingungszahl der Atome, β eine allgemeine Konstante gleich $4{,}865 \cdot 10^{-11}$. (Für Kupfer ist z. B. $\beta\nu = 315$.) Der Vergleich mit den Versuchen hat gelehrt, daß diese Funktion sich zwar dem allgemeinen Verlauf der Nernstschen Kurven Fig. 19 anschließt, die Versuchswerte jedoch bei sehr tiefen Temperaturen nicht genau wiedergibt, was auch Einstein bereits in seiner ersten Veröffentlichung für wahrscheinlich hielt und begründete. In der Folge wurde von Nernst und Lindemann eine andere, eng mit der obigen zusammenhängende Formel

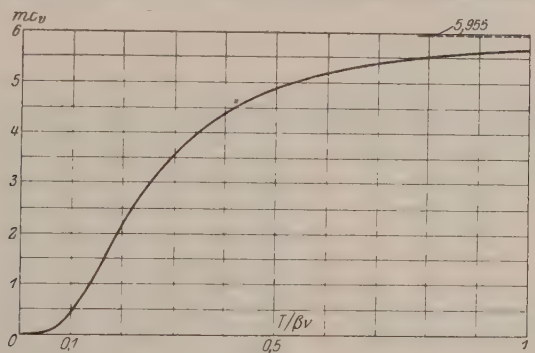


Fig. 20.

benützt, die jedoch auf die Dauer auch nicht genügte. Schließlich wurde von Debye auf Grund der Quantentheorie mit Hilfe gewisser allgemeinerer Annahmen über die Eigenschwingungen der Atome eine Formel entwickelt[1]), die den Versuchen besser gerecht wird. Sie lautet

$$mc = 3\,\mathfrak{R}_{cal}\left[\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3 - \frac{3\frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} - 12\,\frac{\beta\nu}{T}\sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-n\frac{\beta\nu}{T}}\cdot\left(\frac{1}{n\frac{\beta\nu}{T}} + \frac{3}{n^2\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2} + \frac{6}{n^3\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^3} + \frac{6}{n^4\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^4}\right)\right]. \quad (2)$$

Für Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes folgt hieraus die überraschend einfache Beziehung

---

[1]) Annalen der Physik 1912. Die Verallgemeinerung besteht darin, daß, während Einstein jedem Körper eine bestimmte Eigenschwingungszahl ν der Atome zuschreibt, Debye eine kontinuierliche Folge von Schwingungszahlen ν und einen Maximalwert ν_0 annimmt.

$$mc_v = \frac{12}{5}\frac{\pi^4 \cdot \Re_{cal}}{(\beta\nu)^3} \cdot T^3 = \text{konst} \cdot T^3,$$

d. h. die spezifische Wärme wächst von $T = 0$ an zunächst proportional mit der dritten Potenz der Temperatur. Nach Nernst[1]) kann diese Beziehung als ein für alle festen Körper gültiges Grenzgesetz durch Versuche als sicher bewiesen gelten.

Den Verlauf der Debyeschen Funktion im ganzen Gebiet zeigt Fig. 20, in der die Werte mc_v nach Gl. 2 als Ordinaten zu den Werten von $T/\beta\nu$ als Abszissen aufgetragen sind. Für einen bestimmten Körper ist $\beta\nu$ unveränderlich. Fig. 20 gilt also für alle (einfachen) festen Körper, Verbindungen wie PbO, CuO Fig. 19 zeigen im allgemeinen einen anderen Verlauf, weil ihre Molekularwärme als Summe der Molekularwärmen der einzelnen darin enthaltenen Molekülarten erscheint (Kopp-Neumannsches Gesetz).

Rasch hat die Formel aufgestellt[2])

$$mc = a \cdot e^{-\frac{\vartheta}{T}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

oder

$$\log(mc) = A - 0{,}4343\,\frac{\vartheta}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3a)$$

Darin ist $A = \log a$ und a der Wert von mc für hohe Temperaturen. Diesem Wert nähern sich die Kurven der spez. Wärmen asymptotisch.

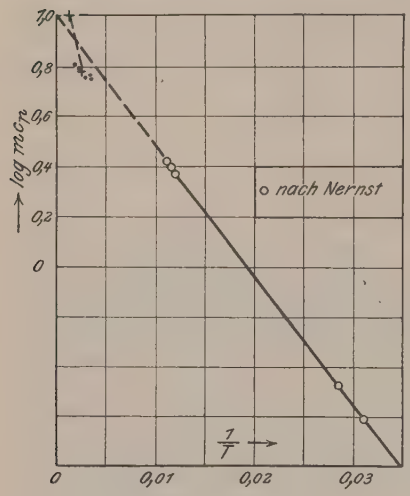


Fig. 21.

Rasch fand eine ausgezeichnete Übereinstimmung seiner Formel mit den Versuchen von Nernst und zwar nicht nur für die Elemente, sondern in gleicher Weise auch für Verbindungen, wie z. B. das Steinsalz. Auch beschränkt sich die Gültigkeit der Formel nicht auf niedere Temperaturen. Für Diamant hat Rasch Versuche von Weber bis 247° C an die Nernstschen Versuche angeschlossen, ähnlich für Aluminium und Blei. Auch die Lage des Wendepunkts der c-Kurven zeigt nach der Formel von Rasch berechnet gute Übereinstimmung mit den Versuchen. Eine einfache Rechnung ergibt die Temperatur des Wendepunkts

$$T' = \frac{\vartheta}{2}$$

und die spezifische Wärme an dieser Stelle

$$(mc)' = 0{,}1355\,a.$$

Trägt man die Logarithmen der Atomwärmen als Ordinaten, die reziproken Werte der absoluten Temperaturen als Abszissen auf, so müssen die Versuchspunkte auf einer Geraden liegen, wenn die Gleichung von Rasch richtig ist. Fig. 21 zeigt dies nach Rasch maßstäblich für die Versuche mit Aluminium.

---

[1]) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes (1918), S. 21.

[2]) Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde West, 1912, S. 320, E. Rasch, Die Zustandsgleichung des festen Körpers und die Theorie der spezifischen Wärme.

Die nebenstehende Zahlentafel enthält die von Rasch berechneten Koeffizienten.

Stoff	a Cal/kg	ϑ Grad abs.
Diamant (Kohlenstoff)	6,54	481,7
Silizium amorph . .	9,176	176,0
kristallin	8,87	178,6
Aluminium	11,22	126,1
Zink	6,97	18,47
Blei	6,855	13,1
Quarzglas	7,41	71,5
Steinsalz	11,425	92,1
Metalloxyde		
CuO	17,78	157,5
PbO	15,96	99,5
MnO_2	22,03	138,0

Mit dem T^3-Gesetz ist die Formel von Rasch allerdings nicht verträglich.

Spezifische Wärme der Gase bei tiefen Temperaturen.

Von den gewöhnlichen, zweiatomigen Gasen weiß man, daß ihre spezifischen Wärmen mit steigender Gastemperatur proportional derTemperatursteigerung anwachsen, und daß sie sehr annähernd gleiche Molekularwärmen (bei 0^0 C beiläufig $mc_v = 5$) besitzen, Linie AC, Fig. 22. Man nahm ferner bisher an, daß sich die Abnahme von mc_v unterhalb 0^0C in ungefähr gleicher Weise fortsetze wie bei höheren Temperaturen und extrapolierte nach AB bis zum absoluten Nullpunkt.

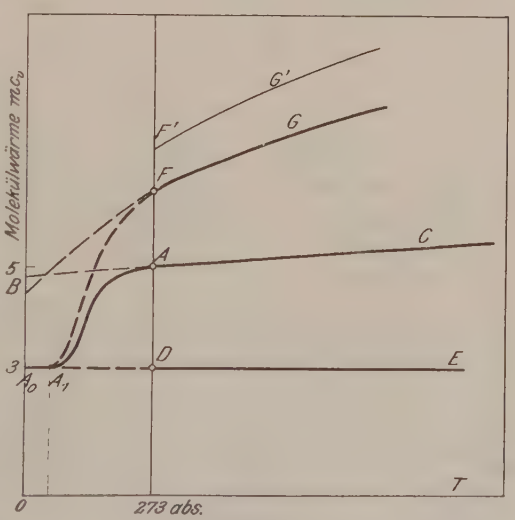


Fig. 22.

Durch Versuche kann auch als bewiesen angesehen werden, daß die Atomwärme der einatomigen Gase bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen von der Temperatur unabhängig und nahe gleich 3 sei, Linie DE, Fig. 22.

Gase mit mehr als 2 Atomen im Molekül, wie z. B. CO_2 und und CH_4 verhalten sich ähnlich wie die zweiatomigen, besitzen jedoch höhere Atomwärmen und zeigen starke Abweichungen von der Proportionalität, Linien FG, $F'G'$, Fig. 22. Ihr Verlauf wurde früher

in ähnlicher Weise unterhalb 0^0 extrapoliert, wie bei den zweiatomigen Gasen.

Neuerdings ist nun durch Versuche mit gasförmigem Wasserstoff, die im Nernstschen Laboratorium von Eucken[1]) ausgeführt

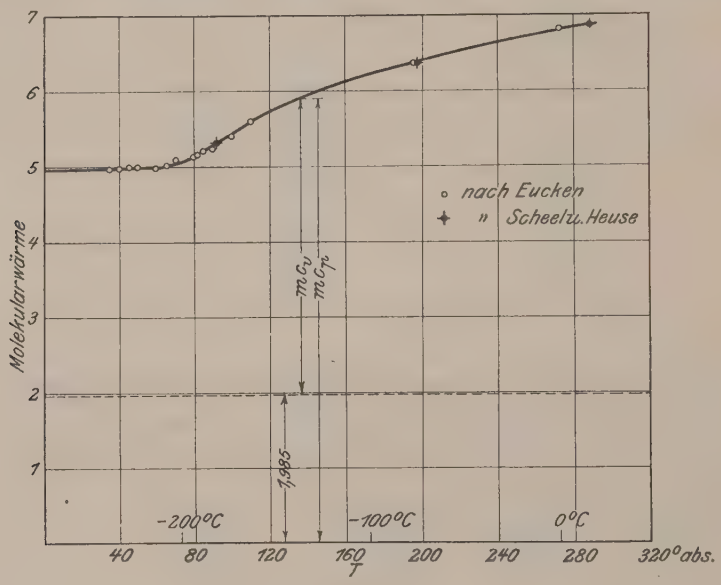


Fig. 23.

wurden, nachgewiesen worden, daß die Molekularwärme mc_v des sehr verdünnten Gases bei Kältegraden rasch und tief abfällt, bei etwa 60^0 abs. gleich 3, also gleich der Molekularwärme der einatomigen Gase wird und bei noch tieferen Temperaturen unverändert diesen Wert behält.

Fig. 23 zeigt für Wasserstoff die Euckenschen Versuchsergebnisse, sowie diejenigen von Scheel und Heuse[2]).

Darnach hätte man in Fig. 22 nicht nach AB, sondern nach AA_1A_0 zu extrapolieren und die bisherige Anschauung über das

---

[1]) Sitzber. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1912, S. 141, A. Eucken, Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

[2]) Scheel und Heuse, Die spezifische Wärme von Helium und einigen zweiatomigen Gasen, Annalen der Physik 1913. (Mitteilung aus der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt.) Die Messung erfolgte unter atmosphär. Druck, wobei sich das Gas bei tiefen Kältegraden wie ein überhitzter Dampf verhält. Die gemessenen Werte von c_p wurden wie bei Eucken mittels der von Berthelot angegebenen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT$$

auf den Druck $p \simeq 0$ umgerechnet.

Verhalten der spezifischen Wärme der Gase bei tiefen Temperaturen war irrtümlich. Es ist nun zu erwarten, daß die anderen zweiatomigen Gase sich auch in diesem Gebiet ähnlich wie der Wasserstoff verhalten werden. Der Verlauf CAA_1A_0 kann also wohl als typisch für die zweiatomigen Gase angesehen werden.

Nach den Versuchen von Scheel und Heuse ist jedoch der Abfall bei den anderen zweiatomigen Gasen viel langsamer als beim Wasserstoff[1]). Die Versuche ergaben nachstehende auf den Gaszustand ($p = 0$) reduzierte Werte von mc_p

	N_2	O_2	Luft	CO	CO_2
+ 20°	6,969	6,970	6,953	6,991	8,81
— 76°	—	6,81	6,99	—	7,79
—181°	6,718	6,90	6,85	6,743	—.

Für das einatomige Helium ergab sich $mc_{p_0} = 4{,}993$ bei + 18° und 4,934 bei —180°, also so gut wie unveränderlich.

Nach Nernst kann man als sicher annehmen, daß die Molekularwärmen aller zwei- und mehratomigen Gase bei sehr tiefen Temperaturen den Wert für einatomige Gase erreichen.

Neuerdings wird sogar vermutet, daß in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunkts auch bei den Gasen die spezifische Wärme rasch bis auf den Wert Null abfällt[2]). (Theorie der Gasentartung.)

8. Berechnung des Volumens überhitzter Dämpfe aus dem Volumen im Gaszustand mit Hilfe der spezifischen Wärmen c_p.

Zustandsgleichungen für überhitzten Wasserdampf.

Die in Abschn. 6 entwickelte Gleichung für die Abhängigkeit von c_p vom Druck bei einer und derselben Temperatur

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

kann man, wenn die c_p-Werte für eine so große Zahl von Drucken und Temperaturen bekannt sind, daß sich eine c_p, T-Tafel wie Fig. 24 aufzeichnen läßt, dazu benützen, die spezifischen Volumina v zu berechnen. Wie früher auseinandergesetzt, kommen in den c_p-Werten schon die kleinsten Abweichungen der Zustandsgleichung in stark vergrößertem Maße zum Ausdruck. Dieser Umstand, der eine genaue Berechnung von c_p aus der Zustandsgleichung mit p, v, T vereitelt, wird nun umgekehrt eine scharfe Berechnung von v ermöglichen, falls c_p mit einiger Genauigkeit bekannt ist. Eine solche Berechnung wurde für Wasserdampf von M. Jakob unter Zugrundelegung der bekannten Münchener Versuche über c_p mit Erfolg durchgeführt[3]).

---

[1]) Der untere Grenzwert für diese Gase steht versuchsmäßig noch nicht fest.

[2]) Nernst a. a. O., S. 157.

[3]) Z. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1980: Max Jakob, Die spez. Wärme und das spez. Volumen des Wasserdampfes für Drücke bis 20 at und Temperaturen bis 550° C.

Man erhält zunächst

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{AT}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T.$$

Hierin soll jetzt auf Grund von Versuchen über c_p der Ausdruck $(\partial c_p/\partial p)_T$ als eine bekannte Funktion von p und T betrachtet werden. Analytisch ist

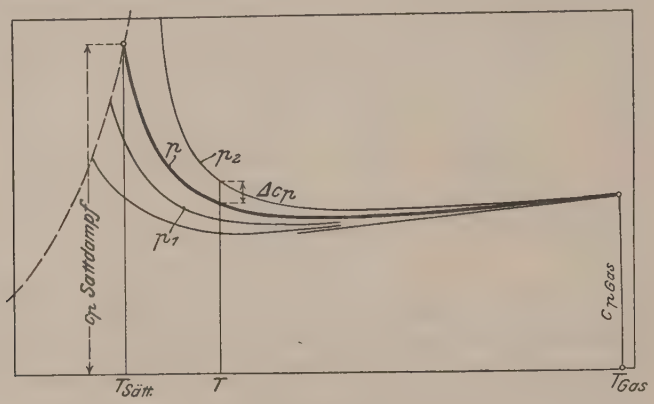


Fig. 24.

diese Funktion zwar nicht bekannt, aber die Zahlenwerte von $(\partial c_p/\partial p)_T$ lassen sich aus der c_p, T-Tafel graphisch für jeden Dampfzustand ermitteln. Sie stellen das Gefälle der Isobaren dieser Tafel bei der betreffenden Temperatur dar und man erhält sie, indem man den Abstand Δc_p zweier benachbarten Isobaren durch den Unterschied Δp ihrer Drucke teilt. Dieser Quotient ist sehr annähernd gleich dem Wert $(\partial c_p/\partial p)_T$ für das arithmetische Mittel p der Drücke p_1 und p_2 der beiden Isobaren. Diese Werte, durch AT geteilt, sind identisch mit den Quotienten $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$ in der v, T-Zustandstafel. $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ stellt in dieser Tafel nach Fig. 25 die Neigung der Tangente an die Isobare $p =$ konst. dar, während $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$ für nicht zu scharfe Krümmung der Isobare gleich dem reziproken Wert des Krümmungsradius gesetzt werden kann.

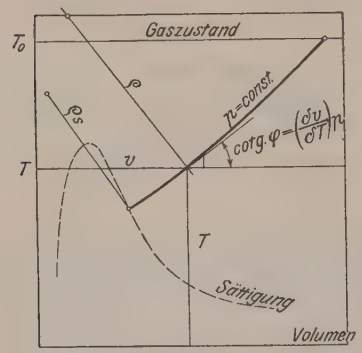


Fig. 25.

Hat man daher für eine Reihe von Punkten der Isobare der c_p, T-Tafel die Werte $\frac{1}{AT}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$ ermittelt, so kennt man damit auch die Werte $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ für die entsprechenden Punkte der Isobare $p =$ konst. im v, T-Diagramm. Die Aufgabe, diese Isobare selbst zu ermitteln, ist hiermit zurückgeführt auf die geometrische Aufgabe, den Verlauf einer Kurve anzugeben, deren Krümmungsgesetz man kennt[1]).

[1]) Die gleiche Aufgabe kommt bei der Bestimmung der elastischen Linien von auf Biegung beanspruchten Balken vor.

Aus $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ muß zunächst durch graphische Integration (Planimetrieren) $\partial v/\partial T$ bestimmt werden gemäß

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \int_{T_0}^{T} \frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\, dT.$$

Trägt man die Zahlenwerte $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ als Ordinaten zu den zugehörigen Temperaturen als Abszissen auf, so ist für eine beliebige Temperatur T das Flächenstück Fig. 26 (schraffiert) gleich $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$. Die Ausgangstemperatur t_0 wurde von Jakob zu 920° angenommen, die so hoch ist, daß der Dampf genau dem Gasgesetz folgt. Hierbei muß dann gleichzeitig $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ gleich Null sein, weil die Gas-Isobaren in Fig. 25 geradlinig sind.

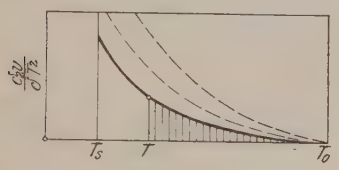


Fig. 26.

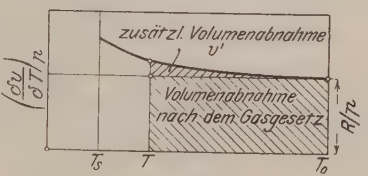


Fig. 27.

Um auf das Volumen selbst zu kommen, müssen die so gewonnenen Werte von $\partial v/\partial T$ (längs einer Isobare) wieder als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufgetragen werden, Fig. 27. Durch Planimetrieren der Fläche Fig. 27 zwischen T_0 und T folgt dann gemäß

$$\int_{T_0}^{T} \frac{dv}{dT}\, dT = \int_{T_0}^{T} dv = v - v_0$$

der Unterschied der Volumina bei den Temperaturen T_0 und T (für gleichen Druck p). Hierbei ist aber zu beachten, daß der Anfangswert von dv/dT (für T_0) nicht mehr, wie beim Auftragen von d^2v/dT^2 gleich Null ist, sondern gleich der Neigung der Isobare v, T im Gaszustand. Nach dem Gasgesetz

$$pv = RT$$

ist für konstanten Druck

$$\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p}.$$

Dies ist die Anfangsordinate. Die schraffierte Rechteckfläche stellt dann die Volumenabnahme dar, die nach dem Gasgesetz erfolgen würde, der schraffierte Zwickel dagegen die zusätzliche Volumenabnahme, die der Abweichung vom Gasgesetz entspricht. Es ist natürlich nicht nötig, das Rechteck zu planimetrieren. Bezeichnet man die Zusatzfläche mit v', so gilt einfach

$$v = v_{0\,gas} - (v_{0\,gas} - v_{gas}) - v'$$
$$= v_{gas} - v', \text{ also}$$
$$v = \frac{RT}{p} - v'. \quad (R = 47{,}06 \text{ für Wasserdampf.})$$

Das gleiche Verfahren hat man für eine Reihe von Isobaren anderen Druckes durchzuführen.

Daß die auf diesem Wege von Jakob berechneten Volumina so gut mit den direkt gemessenen übereinstimmen, ist eine glänzende Bestätigung der Münchener Messungen von c_p und v, sowie eine der schärfsten Proben auf die Richtigkeit der allgemeinen Grundlagen der Berechnung, d. h. des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Die gleiche Aufgabe ist von R. Plank[1]) auf analytischem Wege behandelt worden. Plank fand zunächst, daß sich die c_p, T-Kurven konstanten Druckes als Teile gleichseitiger Hyperbeln darstellen lassen entsprechend der Formel

$$c_p = c_{p0} + \frac{f_1}{T - f_2}.$$

Trotz dieses bemerkenswert einfachen Verlaufes erhält man indessen keinen einfachen Ausdruck für das Volumen, weil die Größen f_1 und f_2, die für die gleiche c_p-Kurve unveränderlich sind, für Kurven verschiedenen Druckes keine hinreichend einfachen Funktionen von p sind und weil außerdem c_{p0} keine lineare Funktion der Temperatur ist. Mit

$$f_1 = \frac{16{,}24\,p}{p + 20},\quad f_2 = 192 \log \frac{10\,p\,(p + 5{,}6)}{p + 0{,}1}$$

$$c_{p0} = 0{,}45 + 1{,}004^{\,T - 1500}$$

erhielt Plank die Zustandsgleichung in der Form

$$10\,000\,Av = \frac{ART}{p} + \frac{f_1 f_2'\,(\Theta - T)}{f_2\,(\Theta - f_2)} + \left(\frac{f_1}{f_2}\right)' T \cdot \ln \frac{T\,(\Theta - f_2)}{\Theta\,(T - f_2)} - f_1' \cdot \ln \frac{\Theta - f_2}{T - f_2} \quad (1)$$

Plank beweist, daß diese Gleichung in voller Übereinstimmung mit den Münchener Versuchen über das Volumen, sowie mit den von Jakob berechneten Werten des Volumens steht, bemerkt aber selbst, daß man für praktische Zwecke bei den bisher üblichen Zustandsgleichungen bleiben muß, obwohl diese nicht, wie obige Gleichung, auf die richtigen Werte von c_p führen.

Eine Zustandsgleichung, die nach Plank der letzteren Bedingung bis 8 at und 550° genügt, ist die Gleichung von Goodenough, die ebenfalls auf Grund der Münchener Messungen von v und c_p aufgestellt ist,

$$p\,(v - c) = RT - p\,(1 + 3a\sqrt{p})\,\frac{m}{T^4} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

mit p in kg/qm, $R = 47$, $\log 3a = 3{,}28644$, $\log m = 8{,}59929$. Zum Vergleich seien hier nochmals angeführt die Gleichung von Tumlirz—R. Linde

$$pv = 47{,}1\,T - 0{,}016\,p, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

die Gleichung von R. Linde

$$pv = 47{,}1\,T - p\,(1 + 0{,}000\,002\,p)\left[0{,}031\left(\frac{373}{T}\right)^3 - 0{,}0052\right] \quad \ldots \quad (4)$$

und die Gleichung von Callendar

$$p\,(v - 0{,}001) = 47{,}1\,T - 0{,}075\,p\left(\frac{273}{T}\right)^{\frac{10}{3}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Weiteres enthält der folgende Abschnitt.

9. Die Zustandsgleichungen des Wasserdampfes nach Eichelberg auf Grund der Münchener Messungen der spezifischen Wärme.

Die im vorigen Abschnitt behandelte Aufgabe ist von Eichelberg bis zu einer vollständigen analytischen Darstellung sämtlicher

[1]) Z. Ver. deutsch. Ing. 1916 S. 187.

Zustandsgrößen des überhitzten und gesättigten Wasserdampfs in dem durch die seitherigen Münchener Versuche über c_p gedeckten, technisch wichtigsten Gebiet durchgeführt werden[1]). Eichelberg stellte zunächst, wie R. Plank, eine empirische Gleichung für das System der Münchener c_p, T-Kurven konstanten Druckes auf, die diese Kurven (von 0 bis 20 at und von Sättigung bis 550°) mit einer größten Abweichung von nur 0,8 v. H. und einer mittleren von nur 0,23 v. H. darstellt. Zum Unterschied von der Plankschen Funktion ermöglicht nun die Eichelbergsche die Herleitung einer einfachen Gleichung für das Volumen des überhitzten Dampfs und in weiterer Folge auch von Gleichungen für den Wärmeinhalt, die Entropie, die Energie und selbst für die charakteristische Funktion (thermodynamisches Potential). Auch das Grenzgebiet der Sättigung läßt sich erfassen (Abschn. 17a).

Die spezifischen Wärmen und die Zustandsgleichung. Eichelberg legte der unbekannten Funktion

$$c_p - c_{p_0} = F(p, T)$$

einen Potenzansatz in der Form

$$c_p - c_{p_0} = \frac{\varphi_1(p)}{T^m} + \frac{\varphi_2(p)}{T^n} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

zugrunde. m und n sollten ganze Zahlen sein, jedoch nicht gleich 0, 1 oder 2, um logarithmische Glieder bei der Integration zu vermeiden; $\varphi_1(p)$ und $\varphi_2(p)$ sind unbekannte Funktionen des Druckes allein. c_{p_0} ist die spezifische Wärme für verschwindend kleinen Druck, die nur eine Funktion der Temperatur ist (Bd. I, 12a und 13). Auf graphischem Wege fand nun Eichelberg, daß sich die Mün-

[1]) Forsch. Arb. 220 (1920), Eichelberg, Die thermischen Eigenschaften des Wasserdampfs im technisch wichtigen Gebiet. — Diese umfassende theoretische Arbeit ist auf Anregung von Stodola ausgeführt. Die Messungen von c_p, die im Münchener Laboratorium für Technische Physik im Jahre 1905 von O. Knoblauch mit M. Jakob begonnen und mit verschiedenen Mitarbeitern bis heute für immer höhere Dampfdrücke und Temperaturen fortgeführt wurden, haben sich, neben ihrer unmittelbaren praktischen Bedeutung für die Erzeugung und Verwendung des überhitzten Wasserdampfs, immer mehr auch als ein Fundament der Thermodynamik des Wasserdampfs erwiesen. Wie die neueren Entropietafeln des Wasserdampfs, durch die erst eine erschöpfende graphische Behandlung der Zustandsänderungen des Wasserdampfs ermöglicht wurde, sich im Überhitzungsgebiet auf diese Versuche stützen, so sind sie nun durch die Eichelbergsche Arbeit und deren Vorgänger auch die Grundlage für eine umfassende analytische Darstellung der Zustandsverhältnisse des Wasserdampfs geworden.

Bemerkung. Nach der Drucklegung des Vorstehenden erschien die neue Veröffentlichung von O. Knoblauch und E. Raisch in Zeitschr. Ver. deutsch. Ingenieure 1922, S. 418 über „die spezif. Wärme des überhitzten Wasserdampfs für Drücke von 20—30 at und von Sättigungstemperatur bis 350° C", in der auch das Schlußergebnis aller früheren Münchener Versuche mitgeteilt ist. Daselbst wird auch die thermodynamische Verwertung dieser Versuche an Hand einer neuen, noch nicht veröffentlichten Gleichung für c_p durch das Münchener Laboratorium für Technische Physik selbst in Aussicht gestellt.

chener Versuchswerte durch Gl. 1 mit der erwähnten Genauigkeit wiedergeben lassen, wenn man setzt

$$m = 4, \quad n = 15, \quad \varphi_1 = C_1 \cdot p, \quad \varphi_2 = C_2 \cdot (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3 .$$

Damit wird aus Gl. 1

$$c_p = c_{p_0} + \frac{C_1 \cdot p}{T^4} + \frac{C_2 \cdot (p + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{T^{15}} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Darin ist zu setzen, für p in kg/qm,

$$C_1 = 3{,}2 \cdot 10^4, \quad C_2 = 2{,}83 \cdot 10^{22}, \quad C_3 = 1{,}64 \cdot 10^{36} .$$

Für c_{p_0} verwendet Eichelberg die Gleichung von Goodenough

$$c_{p_0} = \alpha + \beta T + \frac{\gamma}{T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

mit den Zahlenwerten

$$\alpha = 0{,}345, \quad \beta = 0{,}000197, \quad \gamma = 5500 .$$

Die von Jakob zwecks Herleitung des spez. Volumens aus den spezifischen Wärmen graphisch durchgeführte Integration der allgemeinen Beziehung

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{AT}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

läßt sich nun mit Hilfe der Funktionen Gl. 2 und Gl. 3 auch analytisch einfach ausführen.

Man erhält zunächst aus Gl. 2 durch Ableitung nach p bei konstantem T

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{C_1}{T^4} + \frac{3{,}2\, C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{T^{15}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

c_{p_0} fällt hier heraus, da es den Druck nicht enthält.

Mit Gl. 5 ergibt Gl. 4

$$A \cdot \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_1}{T^5} - \frac{3{,}2\, C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{T^{16}} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Durch zweimalige Integration folgt hieraus

$$A \cdot v = -\frac{C_1}{3 \cdot 4\, T^3} - \frac{3{,}2\, C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{2,2}}{14 \cdot 15\, T^{14}} + T \cdot \varphi(p) + \psi(p) \quad (7)$$

Die zwei zunächst unbekannten Funktionen $\varphi(p)$ und $\psi(p)$ folgen aus der Bedingung, daß für große Werte von T, für welche die zwei ersten Glieder von Gl. 7 verschwindend klein werden, die Gl. 7 in das ideale Gasgesetz

$$v = \frac{RT}{p}$$

übergehen muß, wobei gleichzeitig

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

wird (vgl. die entsprechenden Verhältnisse bei der graphischen Auswertung der Integrale im vor. Abschn.). Dies ist nun der Fall, wenn $\psi(p) = 0$ und

$$\frac{T \cdot \varphi(p)}{A} = \frac{RT}{p},$$

also

$$\varphi(p) = \frac{AR}{p}$$

wird. Mit diesen Beziehungen ergibt Gl. 7 die Zustandsgleichung des überhitzten Wasserdampfs in der Form

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{C_1}{12\,AT^3} - \frac{3{,}2\,C_2 \cdot (p + 2 \cdot 10^4)^{2{,}2}}{210\,AT^{14}} \quad . \quad . \quad (8)$$

oder mit $R = 47{,}06$, $A = 1/427$ und den obigen Werten von C_1 und C_2, für p in kg/qm, v in cbm/kg

$$pv = 47{,}06\,T - \frac{1{,}139\,p}{(T/100)^3} - \frac{11615\,p\left(\frac{p}{10000} + 2\right)^{2.2}}{(T/100)^{14}} \quad . \quad (9)$$

Bis zum zweiten Glied rechts ist diese Gleichung der Callendarschen ähnlich (vor. Abschn. Gl. 5). Sie unterscheidet sich von dieser besonders durch das dritte Glied rechts und entspricht dadurch der von Jakob aus der graphischen Untersuchung hergeleiteten Bedingung, daß die Zustandsgleichung des Wasserdampfs von der allgemeinen Form

$$v = \frac{RT}{p} + f(p, T)$$

sein muß.

Eichelberg findet, daß die nach Gl. 9 berechneten Werte des spez. Volumens v von den Jakobschen Werten im ganzen Gebiet um weniger als 0,6 v. H. abweichen, während diese ihrerseits mit den unmittelbaren Münchener Messungen des Volumens sehr gut übereinstimmen. Auch an der Sättigungsgrenze zeigt Gl. 9 eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den aus den Münchener Volumenmessungen gewonnenen Werten, soweit diese reichen und mit den sonstigen Versuchswerten für tiefere Temperaturen. Es wird nach Gl. 9 für

$t_s =$	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°	180°
$v_s =$	206,45	57,87	19,54	7,693	3,414	1,6755	0,894	0,510	0,308	0,1946,

wogegen nach Abschn. 63, Zahlentafel I und II aus unmittelbaren Versuchen gewonnen wurde

$v_s =$	206,47	57,81	19,54	[7,677]	[3,406]	1,674	0,891	0,509	0,3074	0,1945
und (nach Holborn und Henning)						1,673	0,8912	0,5078	0,3071	0,1947.

Oberhalb 180° (bis 250° Sättigungstemperatur) werden die Abweichungen von den in Abschn. 63 angegebenen Werten größer.

Gl. 9 ergibt nach Eichelberg für

$t_s = 200^0$ (15,8 at) 210^0 (19,4) 220^0 (23,6) 230^0 (28,5) 240^0 (34,1) 250^0 (40,5),

$v_s =$ 0,1275 0,1043 0,0858 0,0710 0,0589 0,0490,

während in der Dampftabelle II für hohe Drücke (Anhang) angegeben ist (nach den Ermittlungen in Abschn. 63)

$v_s =$ 0,1287 0,1059 0,0879 0,07306 0,0614 0,0519.

Vermutlich kommen die Eichelbergschen Zahlen der Wirklichkeit am nächsten[1]).

Der Wärmeinhalt i als Funktion von p und T (i, p-Diagramm)[2]). Denkt man sich die Wärmeinhalte i als Ordinaten zu den Drücken p als Abszissen aufgetragen und die Punkte gleicher Temperatur miteinander verbunden, so erhält man ein Diagramm nach Fig. 28. Bei Gasen würden die Linien gleicher Temperatur wagrechte Gerade sein, da der Wärmeinhalt bei gleicher Temperatur für alle Drücke gleich groß ist, solange das Gas dem Gesetz $pv = RT$ folgt. Bei den überhitzten Dämpfen müssen dagegen diese Linien gegen die Sättigungsgrenze hin fallen (Abschn. 5). Da i eine reine Zustandsgröße ist, so erhält sie den gleichen Zuwachs, auf welchem Wege man immer von einem gegebenen Anfangszustand p_0, T_0 zu einem bestimmten Endzustand p, T übergeht. Um $i - i_0$ graphisch oder als analytische Funktion von p und T zu bestimmen, schlägt man daher am einfachsten den Weg ACB Fig. 28 ein, d. h. man erwärmt zuerst den Dampf bei dem gleichbleibenden Druck p_0 von T_0 auf T, wobei sein Wärmeinhalt von i_0 auf i_1 wächst. Alsdann verdichtet man ihn bei der gleichbleibenden Temperatur T von p_0 auf p, wobei ihm gleichzeitig Wärme entzogen werden muß und sein Wärmeinhalt von i_1 auf i fällt.

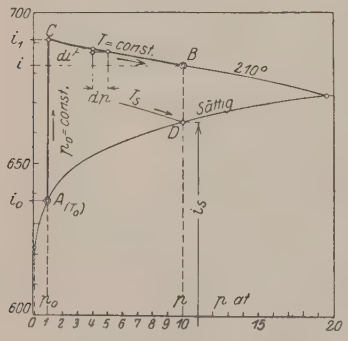


Fig. 28.

Für die Strecke AC gilt einfach

$$di = c_p\, dT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

und daher mit dem Eichelbergschen Ausdruck Gl. 2 und $p = p_0 = \text{konst.}$

$$di = c_{p_0}\, dT + \frac{C_1 p_0}{T^4}\, dT + \frac{C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{T^{15}}\, dT \quad \ldots (11)$$

---

[1]) Die endgültige Entscheidung ist von weiteren Versuchen über c_p und r bei höheren Drücken zu erwarten. Über diese Frage vgl. Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1921, S. 1129 (W. Schüle) und 1922, S. 275 (Eichelberg).

[2]) Von hier an weicht die Darstellung der Form nach von der Eichelbergschen ab, um die Entwicklungen möglichst anschaulich zu halten. Dabei wird auch der Zusammenhang mit den Zustandstafeln deutlich, die nach wie vor für praktische Zwecke notwendig sind.

Die Integration in den Grenzen T und T_0 ergibt

$$i_1 - i_0 = \int_{T_0}^{T} c_{p_0}\, dT - \frac{C_1 p_0}{3}\left(\frac{1}{T^3} - \frac{1}{T_0^3}\right) - \frac{C_2 (p_0 + 2\cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14}\left(\frac{1}{T^{14}} - \frac{1}{T_0^{14}}\right) \quad . \quad (12)$$

Darin ist wegen Gl. 3

$$\int_{T_0}^{T} c_{p_0}\, dT = \int_{T_0}^{T}\left(\alpha + \beta T + \frac{\gamma}{T^2}\right) dT = \alpha (T - T_0) + \frac{1}{2}\beta (T^2 - T_0^2) - \gamma\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Bei der isothermischen Verdichtung, Strecke CB, ändert sich nach Abschn. 5, Gl. 16 i mit p gemäß

$$di = -A\cdot\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp = -AT^2 \cdot \left(\frac{d\frac{v}{T}}{dT}\right)_p dp \quad . \quad . \quad (14)$$

Darin ist nach Gl. 8

$$\frac{Av}{T} = \frac{AR}{p} - \frac{C_1}{12\, T^4} - \frac{3{,}2\, C_2 + (p + 2\cdot 10^4)^{2,2}}{14\cdot 15\, T^{15}} \cdot$$

Durch Differentieren dieses Ausdrucks nach T bei konstantem p und Einsetzen des Wertes in Gl. 14 folgt

$$di = -\frac{C_1}{3\, T^3} dp - \frac{3{,}2\, C_2 (p + 2\cdot 10^4)^{2,2}}{14\, T^{14}} \cdot dp \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Diese Beziehung läßt deutlich erkennen, daß mit zunehmendem Drucke bei gleicher Temperatur der Wärmeinhalt kleiner wird. Die Integration von Gl. 15 bei konstantem T in den Grenzen p_0 und p ergibt

$$i - i_1 = -\frac{C_1}{3\, T^3}(p - p_0) - \frac{C_2}{14\, T^4}\left[(p + 2\cdot 10^4)^{3,2} - (p_0 + 2\cdot 10^4)^{3,2}\right] \quad (16)$$

Um diesen Betrag fällt der Wärmeinhalt, wenn der Dampf bei der Temperatur T von p_0 auf p verdichtet wird. Die gesamte Änderung des Wärmeinhalts bei einem beliebigen Übergang aus dem Zustand $A(p_0, T_0)$ in den Zustand $B(p, T)$ ist die Summe der Werte nach Gl. 12 und Gl. 16

$$(i_1 - i_0) + (i - i_1) = i - i_0 .$$

Faßt man die Ausdrücke zusammen und trennt die veränderlichen von den unveränderlichen Größen, so wird schließlich

$$i = \alpha T + \frac{1}{2}\beta T^2 - \frac{\gamma}{T} - \frac{C_1 p}{3T^3} - \frac{C_2(p+2\cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14\,T^{14}} - \left(\alpha T_0 + \frac{1}{2}\beta T_0^2 - \frac{\gamma}{T_0}\right) + \frac{C_1 p_0}{3\,T_0^3} + \frac{C_2(p_0+2\cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14\,T_0^{14}} + i_0 \quad . \quad (17)$$

Setzt man die Summe der unveränderlichen Werte

$$i_0 - \left(\alpha T_0 + \frac{1}{2}\beta T_0^2 - \frac{\gamma}{T_0}\right) + \frac{C_1 p_0}{3\,T_0^3} + \frac{C_2(p_0+2\cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14\,T_0^{14}} = i_0' \quad (18)$$

so wird

$$i = i_0' + \alpha T + \frac{1}{2}\beta T^2 - \frac{\gamma}{T} - \frac{C_1 p}{3T^3} - \frac{C_2(p+2\cdot 10^4)^{3,2} - C_3}{14\,T^{14}} \quad (19)$$

Darin kann i_0' aus Gl. 18 bestimmt werden, wenn aus Versuchen der Wärmeinhalt i_0 des überhitzten oder gesättigten Dampfes in irgend einem Zustand p_0, T_0 bekannt ist. So ist z. B. für $t_0 = 0^0$, $T_0 = 273$ nach Dieterici $r = 594{,}8$, daher auch $i_0 = 594{,}8$, da für 0^0 die Flüssigkeitswärme $q = 0$ ist. Die Summe der übrigen Werte in Gl. 18 errechnet sich zu $-81{,}2$, so daß sich ergibt $i_0' = 594{,}8 - 81{,}2 = 513{,}6$. Dagegen ist für $t = 100^0$, $T_0 = 273$ nach den Versuchen die Gesamtwärme λ und der mit ihr bis auf das verschwindend kleine Glied $A p_0 \sigma_0$ identische Wärmeinhalt i_0 = 638,7. Die Summe der übrigen Glieder in Gl. 18 errechnet sich zu $-125{,}6$, so daß man erhält $i_0' = 638{,}7 - 125{,}6 = 513{,}1$. Eichelberg setzt $\boldsymbol{i_0' = 513{,}2}$[1]).

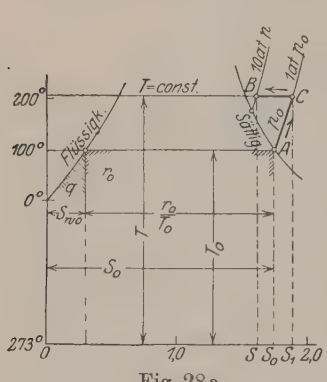


Fig. 28a.

Die Entropie S als Funktion von p und T (T, S-Diagramm). Im T, S-Diagramm (Fig. 28a) gelangt man vom Zustand p_0, T_0 (A) mit der Entropie S_0 am einfachsten zu dem Zustand p, T (B) mit der Entropie S auf dem Wege ACB. Der Dampf wird zuerst bei dem gleichbleibenden Druck p_0 von T_0 bis T überhitzt, Strecke AC, wobei die Entropie auf S_1, also um $S_1 - S_0$ wächst. Alsdann wird der Dampf durch die isothermische Verdichtung bei der Temperatur T vom Druck p_0 auf den Druck p gebracht, wobei gleichzeitig Wärme zu entziehen ist und die Entropie bis S, also um $S_1 - S$ abnimmt, Strecke CB.

Auf dem Wege AC ist die elementare Änderung der Entropie

$$dS = \frac{c_p\,dT}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

[1]) Die allgemeine Gl. 18 für den Wert der Integrationskonstanten fehlt a. a. O. und die Konstante ist dort mit i_0, statt wie oben mit i_0', bezeichnet. Die Eichelbergsche Konstante ist nicht mit dem Wärmeinhalt des Dampfes im Zustand p_0, T_0 identisch, wie Gl. 18 und der Eichelbergsche Zahlenwert erkennen läßt.

also

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^{T} c_p \frac{dT}{T}.$$

Mit Gl. 2 und $p = p_0 =$ konst. wird daher

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^{T} c_{p_0} \frac{dT}{T} + \int_{T_0}^{T} \frac{C_1 p_0}{T^5} dT + \int_{T_0}^{T} \frac{C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4) - C_3}{T^{16}} dT \quad (21)$$

Daraus folgt mit dem Ausdruck Gl. 3 für c_{p_0}

$$S_1 - S_0 = \alpha \cdot \ln \frac{T}{T_0} + \beta (T - T_0) - \frac{1}{2} \gamma \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) - \frac{1}{4} C_1 p_0 \left(\frac{1}{T^4} - \frac{1}{T_0^4} \right)$$
$$- \frac{1}{15} [C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4) - C_3] \cdot \left(\frac{1}{T^{15}} - \frac{1}{T_0^{15}} \right). \quad (22)$$

Für die isothermische Verdichtungsstrecke CB gilt nach Gl. 17 Abschn. 5

$$dS = - A \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)_p \cdot dp, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (23)$$

worin nach Gl. 2

$$A \cdot \left(\frac{dv}{dT} \right)_p = \frac{AR}{p} + \frac{C_1}{4 T^4} + \frac{3{,}2\, C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{2{,}2}}{15\, T^{15}} \quad \ldots \quad (24)$$

ist. Setzt man diesen Wert in Gl. 23 rechts ein und integriert nach p bei konstantem T in den Grenzen p und p_0, so erhält man

$$S - S_1 = - AR \ln \frac{p}{p_0} - \frac{C_1}{4 T^4} (p - p_0)$$
$$- \frac{C_2}{15 T^{15}} \cdot \left[(p + 2 \cdot 10^4)^{3{,}2} - (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3{,}2} \right] \quad (25)$$

Durch Addition von Gl. 22 und 25 ergibt sich die gesamte Entropieänderung von A bis B

$$S - S_0 = \left(\alpha \cdot \ln T + \beta T - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{T^2} \right) - AR \ln p - \frac{1}{4} \frac{C_1 p}{T^4}$$
$$- \frac{1}{15} \left[C_2 (p + 2 \cdot 10^4)^{3{,}2} - C_3 \right] \frac{1}{T^{15}}$$
$$- \left(\alpha \ln T_0 + \beta T_0 - \frac{1}{2} \frac{\gamma}{T_0^2} \right) + AR \ln p_0 + \frac{1}{4} \frac{C_1 p_0}{T_0^4}$$
$$+ \frac{1}{15} \left[C_2 (p_0 + 2 \cdot 10^4)^{3{,}2} - C_3 \right] \frac{1}{T_0^{15}} \quad (26)$$

Faßt man die unveränderlichen Beträge in Gl. 26 zusammen und setzt

$$S_0' = S_0 - \left(\alpha \ln T_0 + \beta T_0 - \frac{1}{2}\frac{\gamma}{T_0^2}\right) + AR\ln p_0 + \frac{1}{4}\frac{C_1 p_0}{T_0^4} + \frac{1}{15}\left[C_2(p_0 + 2\cdot 10^4)^{3,2} - C_3\right]\frac{1}{T_0^{15}} \quad (27)$$

so wird

$$S = S_0' + \left(\alpha \ln T + \beta \cdot T - \frac{1}{2}\frac{\gamma}{T^2}\right) - AR\cdot \ln p - \frac{1}{4}\frac{C_1 p}{T^4} - \frac{1}{15}\left[C_2(p + 2\cdot 10^4)^{3,2} - C_3\right]\frac{1}{T_0^{15}} \quad (28)$$

Der Wert der Integrationskonstanten S_0' läßt sich nach Gl. 27 ermitteln, wenn man die Entropie S_0 in irgend einem Zustand p_0, T_0 (etwa an der Sättigungsgrenze) kennt. Man kann z. B., wie oben bei der Bestimmung von i_0, den Zustand bei $t_0 = 100^0$, $T_0 = 373$, $p_0 = 10333$ kg/qm zugrunde legen, in dem die Entropie nach Bd. I, Abschn. 48 bekannt ist. Eichelberg setzt $S_0' = 0{,}6841$[1]).

Der Wärmeinhalt i als Funktion von S und p (J, S-Diagramm). Durch Gl. 19 ist i in Funktion von p und T gegeben, $i = f_1(p, T)$,
„ „ 28 „ S „ „ „ „ „ „ „ $S = f_2(p, T)$.

Diese beiden Gleichungen zusammen gestatten also die zusammengehörigen Werte von i und S für den gleichen Zustand p, T zu ermitteln (mit anderen Worten: zusammengehörige Koordinaten im J, S-Diagramm zu bestimmen), indem man für das gleiche Wertepaar p, T i nach Gl. 19 und S nach Gl. 28 errechnet.

Verschiedene Zustandsänderungen des überhitzten Dampfes.

Für die isothermische Zustandsänderung ergibt sich der genaue Zusammenhang von v und p aus Gl. 8 oder 9, indem man T konstant setzt. Man kann v berechnen, wenn p gegeben ist. Die bei der isothermischen Verdichtung von p_0 auf p abzuführende (oder bei der Ausdehnung von p_0 auf p zuzuführende) Wärmemenge folgt aus Gl. 25 durch Multiplikation mit der Temperatur T.

Für die adiabatische Zustandsänderung folgt der Zusammenhang von p und T aus Gl. 26, indem man $S - S_0 = 0$ setzt. Jedoch kann man aus dieser Gleichung weder p in Funktion von T, noch T in Funktion von p analytisch bestimmen. Nur durch Probieren könnten zusammengehörige Werte von p und T und weiter mit Gl. 8 oder 9 die zugehörigen Werte von v ermittelt werden. Man

---

[1]) Die Integrationskonstante ist bei Eichelberg mit S_0 bezeichnet. Sie ist nicht identisch mit der Entropie im Zustande p_0, T_0, sondern nach Gl. 27 aus dieser zu berechnen. Bei Eichelberg findet sich Gl. 27 nicht.

ist daher für den praktischen Gebrauch nach wie vor auf die Entropietafeln angewiesen oder auf Ersatzkurven der Form

$$p\,v^m = \text{konst.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

Zwecks Ermittlung von m kann man so vorgehen, daß man sich die wahre Adiabate in dem Punkt p, v durch die berührende Hyperbel nach Gl. 29 ersetzt denkt. Aus der Bedingung, daß die Tangentenrichtung der Potenzkurve

$$\frac{dp}{dv} = -m \cdot \frac{p}{v} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (30)$$

und die der genauen Adiabate (Abschn. 5, Gl. 26)

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

gleich sein müssen, folgt der Wert von m im Punkte p, v. Eichelberg findet auf diesem Wege die folgenden Werte des adiabatischen Exponenten m.

t	$p=0$	$p=2$	$p=6$	$p=10$	$p=14$	$p=20$ at
t_s	—	1,311	1,310	1,307	1,305	1,305
200°	1,312	1,312	1,311	1,310	—	—
300°	1,302	1,302	1,301	1,301	1,301	1,301
400°	1,290	1,290	1,287	1,288	1,288	1,287
550°	1,272	1,272	1,271	1,271	1,270	1,270

Die durchschnittlichen Exponenten für endliche adiabatische Zustandsänderungen sind zwar damit noch nicht bestimmt. Man kann aber aus der Tabelle erkennen, daß für Temperaturen zwischen 300 — 350° und der Sättigungsgrenze die durchschnittlichen Exponenten sich nicht erheblich von 1,3 unterscheiden werden; in größerer Nähe der Sättigungsgrenze können sie — bei $p = 2$ bis 20 at — auf 1,31 ansteigen.

Zum Vergleich ist Fig. 28 aus der vorigen Auflage nochmals wiedergegeben (Fig. 29). Dort sind die Werte von m ebenfalls mit Hilfe von Gl. 30 und 31 hergeleitet worden. Jedoch wurden die Differentialquotienten der Gl. 31 den Münchener Versuchen über das Volumen des überhitzten Wasserdampfs und c_p den von Jakob aus den Münchener c_p-Messungen interpolierten und bis 20 at extrapolierten c_p-Werten entnommen. c_v wurde auf Grund der gleichen Messungen nach Gl. 1, Abschn. 27 bestimmt.

Besonders an der Sättigungsgrenze und bei den hohen Dampfdrücken weichen diese Werte nicht unbedeutend von den Eichelbergschen ab. Wie in der 3. Aufl. ausführlich dargelegt, stehen der genauen Ermittlung von m auf diesem Wege erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Immerhin geht auch

aus Fig. 29 hervor, daß m zwar veränderlich ist, aber bei den üblichen Spannungen und Temperaturen sich in der Nähe von 1,3 hält.

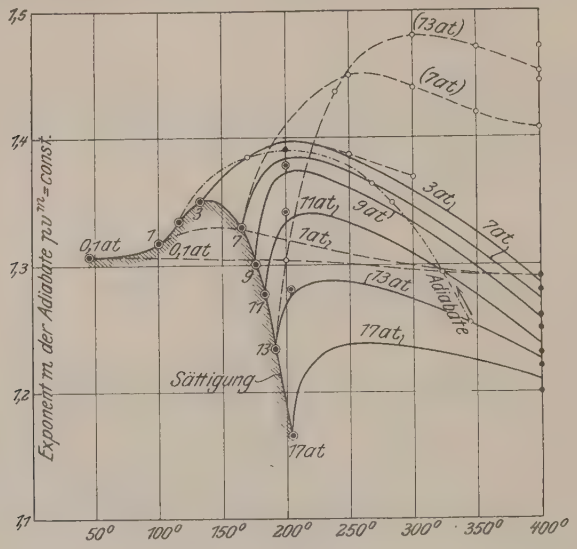


Fig. 29.

9a. Die adiabatische Zustandsänderung der wirklichen Gase und überhitzten Dämpfe nach van der Waals.

In Zustandsgebieten, in denen die Gasgleichung $pv = RT$ versagt oder ungenau wird, folgt auch die adiabatische Zustandsänderung nicht mehr dem Gesetz $pv^k =$ konst. Wenn die allgemeine Zustandsgleichung vorliegt, z. B. die van der Waalssche Gleichung oder eine der Gleichungen für Luft in Abschn. 14b oder eine Zustandsgleichung für überhitzten Wasserdampf, wie Bd. II, Abschn. 8 u. 9, so kann daraus mit Hilfe der allgemeinen Beziehungen in Abschn. 5 auch die Gleichung der Adiabate hergeleitet werden.

Nach Abschn. 5, c, Gl. 26 gilt für die adiabatische Zustandsänderung

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{c_p}{c_v} \cdot \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Hierin ist jedoch c_p/c_v selbst eine Funktion der Zustandsgrößen p, v und T. Nach Abschn. 6, Gl. 1 ist

$$c_p - c_v = AT \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

also

$$\frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{AT}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

daher

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} - \frac{AT}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Nun ist zwar c_v im allgemeinen mit dem Druck und der Temperatur veränderlich. In Abschn. 6 ist jedoch gezeigt, daß die Veränderung mit dem Druck wesentlich geringer ist als bei c_p und ganz wegfällt, wenn bei Erwärmung unter konstantem Volumen der Druck proportional mit der Temperatur steigt, also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \text{konst.},$$

somit

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$$

ist, weil dann auch nach Gl. 5a, Abschn. 6

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = 0$$

ist. Dies trifft genau zu bei der van der Waalsschen Gleichung und sehr angenähert bei zahlreichen Dämpfen[1]). Man kann dann in Gl. 3 für c_v seinen Wert c_{v_0} beim Drucke $p = 0$, d. h. im reinen Gaszustand setzen und es gilt

$$c_{p_0} - c_{v_0} = AR$$

und

$$k_0 - 1 = \frac{AR}{c_{v_0}}$$

somit

$$\frac{A}{c_{v_0}} = \frac{k_0 - 1}{R} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Damit wird aus Gl. 3

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} - \frac{k_0 - 1}{R} \cdot T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \quad \ldots \quad (5)$$

Das Verhältnis $k_0 = c_{p_0}/c_{v_0}$ der spezifischen Wärmen ist zwar von der Temperatur abhängig, jedoch ändert es sich mit steigender Temperatur nur wenig, so daß man k_0 unveränderlich nehmen kann, wenn man sich auf einen mäßigen Temperaturbereich beschränkt. Andernfalls könnte man für k_0 eine einfache Funktion der Temperatur einführen (Bd. I, Abschn. 12). Bei sehr tiefen Kältegraden ändert sich allerdings k_0 erheblicher, indem es schließlich den Wert der einatomigen Gase annimmt. Man erkennt hieraus, daß genau genommen die allgemeine Zustandsgleichung zwischen p, v und T nicht völlig ausreicht, um die Adiabate zu bestimmen, sondern daß noch Versuchsergebnisse über den Verlauf der spezifischen Wärme im reinen Gaszustand nötig sind.

[1]) Selbst der überhitzte Wasserdampf zeigt bis zur Sättigungsgrenze nach den Münchener Versuchen fast genau geradlinige Linien gleichen Volumens.

Im folgenden wird die Rechnung mit $c_v = c_{v_0} = \text{konst.}$ weitergeführt und zwar unter Zugrundelegung der van der Waalsschen Zustandsgleichung, die auf sehr einfache und für die Verdichtung der gewöhnlichen Gase und überhitzten Dämpfe unmittelbar verwendbare Ergebnisse führt.

Die van der Waalssche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

lautet in ihrer reduzierten Form, wenn p, v und T in Vielfachen der kritischen Werte p_k, v_k, T_k ausgedrückt werden

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\,\mathfrak{v} - 1) = 8\,\mathfrak{t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

mit $$\mathfrak{p} = \frac{p}{p_k}, \quad \mathfrak{v} = \frac{v}{v_k}, \quad \mathfrak{t} = \frac{T}{T_k}.$$

Gl. 5 geht mit diesen Werten über in

$$\frac{d\mathfrak{p}}{d\mathfrak{v}} = -\frac{\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{v}}}{\left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{v}}} - \frac{3}{8}\mathfrak{t}\cdot(k_0 - 1)\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{v}}^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

wenn man noch

$$\frac{p_k v_k}{T_k} = \frac{3}{8} R$$

einführt.

Nun ist mit Gl. 6

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{v}} = \frac{8}{3\,\mathfrak{v} - 1}$$

und $$\left(\frac{\partial \mathfrak{t}}{\partial \mathfrak{v}}\right)_{p} = \frac{3}{8}\left(\mathfrak{p} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2} + \frac{2}{\mathfrak{v}^3}\right),$$

womit Gl. 8 nach einigen Umformungen ergibt

$$\mathfrak{v}^3(3\,\mathfrak{v} - 1)\frac{d\mathfrak{p}}{d\mathfrak{v}} + 3\,k_0\mathfrak{v}^3\mathfrak{p} + 9\,\mathfrak{v}\cdot(k_0 - 2) + 6 = 0 \quad . \quad (10)$$

Die Lösung dieser linearen Differentialgleichung lautet

$$\mathfrak{p} = -\frac{3}{\mathfrak{v}^2} + \frac{C}{(3\,\mathfrak{v} - 1)^{k_0}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

oder $$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\,\mathfrak{v} - 1)^{k_0} = \textbf{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Dies ist die Gleichung der adiabatischen Druckvolumenkurve, gültig über den ganzen Bereich der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

Für die Temperatur bei der adiabatischen Zustandsänderung folgt aus Gl. 12 und 7

$$\mathfrak{t}\cdot(3\,\mathfrak{v}-1)^{k_0-1}=\text{konst.} \quad \ldots\ldots\ldots (13)$$

Führt man statt der reduzierten Zustandsgrößen wieder die wahren Werte von p, v, T ein, so wird aus Gl. 12

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{k_0}=\text{konst.} \quad \ldots\ldots\ldots (12\,a)$$

und aus Gl. 13

$$T\cdot(v-b)^{k_0-1}=\text{konst.} \quad \ldots\ldots\ldots (13\,a)$$

Noch kürzer gelangt man zu Gl. 13a durch Anwendung von Gl. 10, Abschn. 5

$$dS=A\cdot\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv+\frac{c_v}{T}dT \quad \ldots\ldots\ldots (14)$$

Mit $dS=o$ wird hieraus

$$\frac{dv}{dT}=-\frac{c_v}{AT}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \quad \ldots\ldots\ldots (15)$$

Mit

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v=\frac{v-b}{R} \quad \ldots\ldots\ldots (16)$$

aus Gl. 6, sowie mit Gl. 4 wird daher

$$\frac{dv}{dT}=-\frac{1}{k_0-1}(v-b)\frac{1}{T} \quad \ldots\ldots\ldots (17)$$

oder

$$\frac{dT}{T}=-(k_0-1)\cdot\frac{dv}{v-b}$$

und durch Integration

$$\ln T=-(k_0-1)\cdot\ln(v-b)+\ln C$$

oder

$$T\cdot(v-b)^{k_0-1}=\text{konst.}, \quad \ldots\ldots\ldots (13\,a)$$

womit aus Gl. 1 ohne weiteres Gl. 12a folgt.

Man erkennt hieraus, daß Gl. 12a und 13a auch gelten, wenn die Konstanten a und b in Gl. 6 andere Werte haben, als der Anwendung der van der Waalsschen Gleichung bis zum kritischen Zustand entspricht.

Nur die Konstante R muß wegen Gl. 4 mit der Gaskonstanten identisch sein, was ohnehin wegen des Übergangs von Gl. 6 in die Gasgleichung nötig ist.

Aus Gl. 12 folgt, daß die adiabatischen Zustandsänderungen von überhitzten Dämpfen, solange das Volumen ein großes Vielfaches des kritischen Volumens ist, selbst noch in Sättigungsnähe mit guter Annäherung dem Gesetz

$$pv^k=\text{konst.}$$

folgen, wie es auch beim Wasserdampf nach Abschn. 9 der Fall ist.

Beispiel. Luft von 10 at und 20° C wird adiabatisch auf 200 at verdichtet. Den Verlauf der Druckvolumenkurve und der Drucktemperaturkurve anzugeben.

Für Luft ist $p_k=40{,}4$ at, $T_k=133°$ abs., daher $\mathfrak{p}_0=10/40{,}4=0{,}247$, $\mathfrak{t}_0=293/133=2{,}203$ und hiermit aus Gl. 6 $\mathfrak{v}_0=23{,}6$. Die Konstante in Gl. 12 wird mit $\mathfrak{p}=\mathfrak{p}_0$, $\mathfrak{v}=\mathfrak{v}_0$, $k_0=1{,}4$ gleich 96,73, somit

$$\left(\mathfrak{p}+\frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\,\mathfrak{v}-1)^{1,4}=96{,}73$$

oder

$$\mathfrak{p}=\frac{96{,}73}{(3\,\mathfrak{v}-1)^{1,4}}-\frac{3}{\mathfrak{v}^2}.$$

Daraus folgt für

$\mathfrak{v} =$	20	15	10	8	6	4	3,5	3
$\mathfrak{p} =$	0,3134	0,4706	0,8373	1,1530	1,7487	3,1825	3,8927	4,930

und aus Gl. 13

$t =$	2,356	2,649	3,130	3,434	3,876	4,614	4,892	5,240
$T =$	313,3	352,4	416,3	456,8	515,5	613,6	650,6	696,9° abs.
$t =$	40,3	79,4	143,3	183,8	242,5	340,6	377,6	423,9° C.

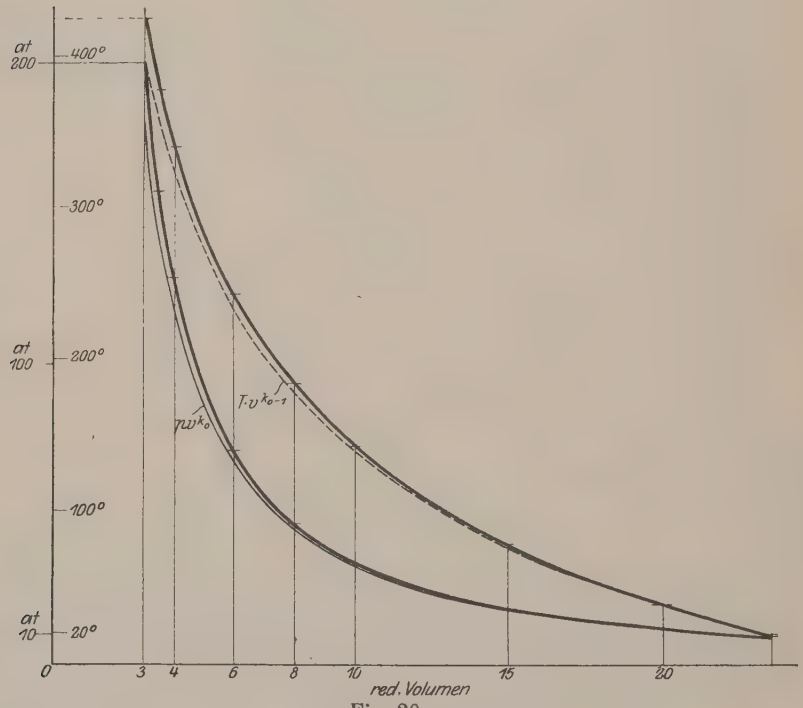


Fig. 30.

In Fig. 30 sind die Werte von $\mathfrak{p}\,(p)$ und t als Ordinaten zu dem reduzierten Volumen $\mathfrak{v}$ als Abszissen aufgetragen. Die Drücke und Temperaturen steigen etwas rascher als bei den gewöhnlichen Gasadiabaten, die ebenfalls eingetragen sind.

Ia. Nicht umkehrbare Vorgänge.

10. Grundfall der nicht umkehrbaren Zustandsänderungen.

Wird der Raum V_1 einer Gasmenge G mittels eines Kolbens in solcher Weise vergrößert oder verkleinert, daß das Gas in jedem Augenblick den seinem Gesamtraume V und seiner Temperatur T nach der Zustandsgleichung

$$pV = GRT$$

entsprechenden Druck p auf den Kolben ausübt, und setzt man ferner voraus, daß zwischen den Gefäßwänden und dem Gase entweder kein Wärmeaustausch bestehe (adiabatischer Fall) oder bei Wärmezufuhr stets nur ein verschwindend kleiner Temperaturunterschied herrsche, so verlaufen die durch die Raumänderungen bedingten Temperatur- und Druckänderungen bei aufeinanderfolgender Ausdehnung und Verdichtung identisch und im ganzen wird weder Arbeit noch Wärme verbraucht. Eine solche Zustandsänderung heißt umkehrbar. Im adiabatischen Falle folgt hierbei das Gas den bekannten Gleichungen

$$p \cdot V^k = p_1 V_1^k \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$T \cdot V^{k-1} = T_1 \cdot V_1^{k-1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Denkt man sich dagegen den Kolben in solcher Weise bewegt, daß das Gas zu Strömungsbewegungen im Inneren gezwungen wird, so treten ganz andere Verhältnisse auf. Man kann sich den Fall in einem zylindrischen Gefäß dadurch verwirklicht denken, daß der Kolben sehr rasch bewegt und plötzlich stillgesetzt wird. Deutlicher und allgemeiner wird der Fall, wenn man dem Gefäß eine Form wie in Fig. 31 gibt, bei der jede Bewegung des Kolbens Anlaß zu inneren Strömungen gibt. An den engeren Stellen setzt sich dabei ein Teil der inneren Energie anstatt in äußere Arbeit in Bewegungsenergie der Gasmasse um. Bei geeigneter Formgebung kann man sich zwar denken, daß bis zum Kolben hin diese Strömungsenergie wieder ganz oder zum größten Teil in Druck umgesetzt werde. Dann verläuft auch in diesem Fall die Zustandsänderung umkehrbar und auf den Kolben wird die größtmögliche Arbeit übertragen. Be-

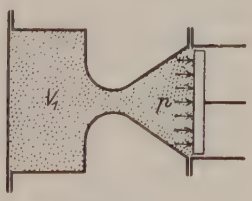


Fig. 31.

sonders bei langsamer Bewegung des Kolbens wird dies der Fall sein. Bei schneller Bewegung oder unvermittelten Querschnittsübergängen im Gefäß wird jedoch die Zurückverwandlung von Geschwindigkeit in Druck nur unvollständig oder gar nicht eintreten und am Kolben werden somit ganz andere Drücke und Temperaturen als nach Gl. 1 und 2 auftreten und eine andere Arbeit geleistet werden. Im Inneren entsteht eine unregelmäßige Wirbelbewegung, deren Energie teils während der Bewegung des Kolbens, teils bei dessen Stillstand in Wärme übergeht, und die eine unregelmäßige Verteilung des Druckes und der Temperatur im Inneren bedingt. Auch die nach der Beruhigung eintretenden Werte p und T entsprechen nicht mehr Gl. 1 und 2. Auf den Vorgang kann während der Bewegung die Zustandsgleichung nicht angewendet werden.

Leicht läßt sich übersehen, daß ein solcher Vorgang nicht umkehrbar sein kann. Auch bei Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung von außen bleibt die Nichtumkehrbarkeit bestehen. Sie erstreckt sich in diesem Falle wegen der auftretenden endlichen Temperaturunterschiede zwischen Gas und Wand auch auf die zugeführten Wärmemengen.

Der Vorgang stellt somit den Grundfall der nicht umkehrbaren Zustandsänderung (Expansion) dar[1]).

Einen auch in den Einzelheiten bestimmten Fall erhält man, wenn man nach Fig. 32 im Inneren des Gasraums eine plötzliche Querschnittsverminderung anbringt (Trennungswand mit einer Öffnung). Ist die Öffnung klein gegenüber dem Kolbenquerschnitt, so wird stets die gesamte Strömungsenergie des Gasstrahls im rechten Teil des Gasraums in Wärme umgesetzt. Im linken Teil findet dagegen umkehrbare adiabatische Ausdehnung statt. Durch geeignete Bewegung des Kolbens kann man einen beliebigen Druckverlauf hervorrufen, so daß der Fall volle Allgemeinheit besitzt. Der Grenzfall der umkehrbaren Zustandsänderung ergibt sich bei unbeschränkt langsamer Bewegung des Kolbens. In diesem Falle würde die Druckvolumenkurve Fig. 33 den Verlauf AB_1 gemäß Gl. 1 nehmen. Als wirklicher Druckverlauf ist die Kurve AB angenommen, und demgemäß wird bei der Raumänderung von V_1 bis V_2 auf den Kolben eine absolute Gasarbeit

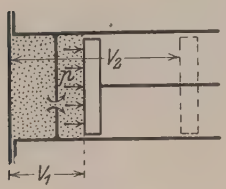


Fig. 32.

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

[1]) In der Regel wird als Kennzeichen nicht umkehrbarer Zustandsänderung die Ungleichheit des Gasdrucks und des Gegendrucks angegeben und die „stürmische Bewegung“ im Gasraum als eine Folge des gestörten Gleichgewichts zwischen äußeren und inneren Drucken angesehen. Bei der Verwirklichung dieser Vorstellung stößt man auf Schwierigkeiten, die bei der obigen Darstellung vermieden werden. Man erkennt aus derselben auch, daß es sich in Wirklichkeit um Störungen des inneren, nicht des äußeren Gleichgewichts handelt.

übertragen, dargestellt durch die ganze Fläche unter AB. Im umkehrbaren Falle ist dagegen die nach außen abgegebene Arbeit L_{ad}

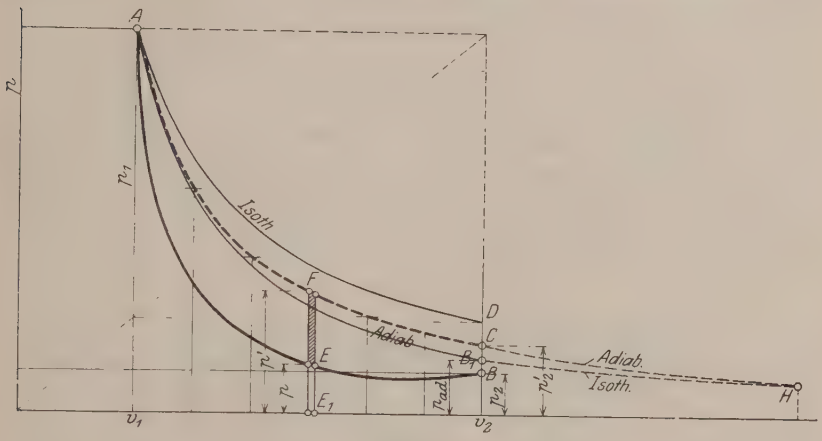


Fig. 33.

gleich der Fläche unter AB_1. Es ist klar, daß AB zwar willkürlich, jedoch nur so verlaufen kann, daß

$$L < L_{ad}$$

ist, was als Hauptkennzeichen der Nichtumkehrbarkeit im adiabatischen Falle gelten kann.

Läßt man den Kolben am Ende seines Weges (V_2) plötzlich stillstehen, so befindet sich die Gasmasse noch in innerer Bewegung, auch hat noch kein Ausgleich der Temperaturen und Drücke links und rechts von der Trennungswand stattgefunden. Mit dem Eintritt desselben und dem Übergang der Strömungsenergie in Wärme muß sich der Zustand beim Volumen V_2 gegenüber dem Zustand B ändern; die endgültigen Werte von Druck und Temperatur im Punkte C seien p_2' und T_2'. Läßt man den Kolben beim beliebigen Volumen $V < V_2$ (Punkt E_1) stillstehen, so wird auch dort der Druck einen endgültigen Wert $p' > p$ annehmen (Punkt F). Läßt man so den Kolben an verschiedenen Stellen halten (worauf der Vorgang jedesmal an dieser Stelle zu Ende ist), so erhält man durch Verbindung der Endpunkte der endgültigen Drücke eine Kurve AFC, die als „Gleichgewichtsdruckkurve" bezeichnet wird. Diese Kurve stellt im obigen Falle keine wirkliche Zustandsänderung dar[1]), ihr Verlauf ist jedoch kennzeichnend für die bei jedem Volumen in der Gasmasse noch enthaltene gesamte innere Energie U. Diese ist zwar in den

[1]) Dagegen ist dies der Fall bei den Zustandsänderungen, die bei der Ausdehnungs- oder Verdichtungsströmung in Rohren mit Reibung auftreten, wenn man voraussetzt, daß hier die Reibungswärme im Augenblick ihrer Entstehung in Wärme übergehe (vgl. Bd. I, 62, Bd. II, 10a).

Punkten E und F der Arbeitsdruck- und Gleichgewichtsdruckkurve gleich groß, sie besteht jedoch in F nur aus Wärme (U') und ist dort durch p' und T' vollständig bestimmt, während sie in E zum Teil aus Wärme (U_T) und zum Teil aus Bewegungsenergie (U_R) besteht. Es ist also

$$U = U' = U_T + U_R.$$

Hierin ist jedoch U_T nicht durch die Temperatur in E einfach bestimmbar, weil in diesem Augenblick die einzelnen Teile der Gasmasse ganz verschiedene Temperaturen und Drücke besitzen, so daß, wenn g_1, g_2, g_3 einzelne kleine Gewichtsteile von bestimmter Temperatur und Wärmeenergie u_1, u_2, u_3 darstellen,

$$U_T = g_1 u_1 + g_2 u_2 + g_3 u_3 \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

ist. Gleiches gilt von U_R, da die einzelnen Teile der Gasmasse ganz verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Angegeben werden kann nur der Gesamtwert U. Für den adiabatischen Fall ergibt sich U aus der Erwägung, daß die dem Arbeitskörper von A bis E entzogene Energie lediglich in der auf den Kolben bis dahin übertragenen Arbeit L (Fläche unter AE) besteht[1]). Daher ist

$$U = U_1 - AL \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

und somit auch

$$U' = U_1 - AL \quad \ldots\ldots \quad (4a)$$

Mit Gl. 4a läßt sich für einen beliebigen Arbeitskörper; dessen Zustands- und Wärmegleichungen bekannt sind, aus U' der Druck p', also ein Punkt der Gleichgewichtskurve bestimmen, wie weiter unten für Gase gezeigt ist.

Aus Gl. 4a folgt

$$dU' = -A\,dL$$

oder

$$dU' = -A\,p\,dv \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Wird während der Zustandsänderung Wärme zugeführt, so tritt an Stelle von Gl. 4a

$$U' = U_1 - AL \pm Q \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

und an Stelle von Gl. 5

$$dU' = -A\,p\,dv + dQ \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

Betrachtet man nun die Gleichgewichtsdruckkurve als das Bild einer umkehrbaren Zustandsänderung, so wäre bei einer kleinen Raumänderung dv dem Gase die Wärme zuzuführen

$$dQ' = dU' + A\,p'\,dv \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

[1]) Die Drücke p der Arbeitsdruckkurve AB sind die am Kolben auftretenden Drücke, die ganz verschieden von den Drücken im Inneren der Gasmasse sein können und mit dem Indikator somit nicht gemessen werden können.

Mit Gl. 5 wird hieraus für den adiabatischen Vorgang

$$dQ' = A(p' - p)dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Diese Wärmemenge ist somit gleich der zwischen der Arbeits- und Gleichgewichtsdruckkurve liegenden Fläche Fig. 33.

Überträgt man ferner die Punkte der Gleichgewichtsdruckkurve in das Wärmediagramm, was ohne weiteres möglich ist, weil der Zustand auf dieser Kurve durch p, v, T eindeutig bestimmt ist, so ist daselbst

$$dQ' = TdS' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

dargestellt durch den Flächenstreifen unter F', Fig. 34.

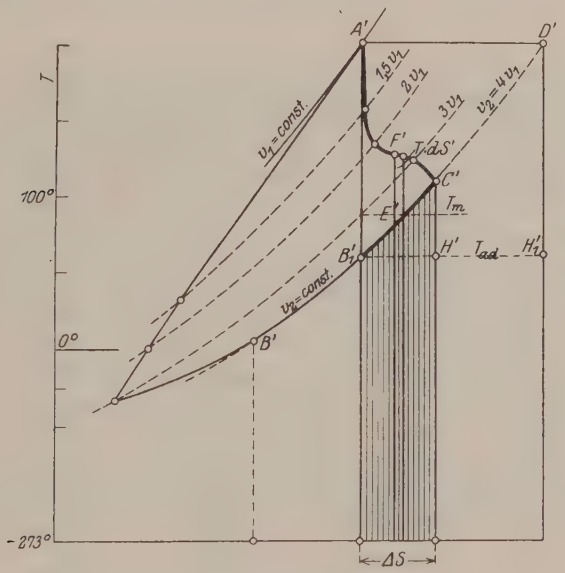


Fig. 34.

Mit Gl. 9 ist daher auch

$$TdS' = A(p' - p)dv.$$

Die Fläche $AEBCA$ im Druckdiagramm ist somit gleich der ganzen Fläche unter $A'F'C'$ im Wärmediagramm.

Würde nun der Vorgang der Ausdehnung umkehrbar verlaufen, so würde eine Arbeit L_{ad} gleich der unter AB_1 liegenden Fläche gewonnen. Der Arbeitsverlust infolge des nicht umkehrbaren Druckverlaufs ABC ist somit gleich der Fläche AB_1BEA. Diese Fläche ist aber um die Fläche AB_1CFA kleiner als die Fläche $AEBCA$. Im Wärmediagramm wird jene durch die Fläche $A'B_1'C'F'A'$ abgebildet, die ihr gleich ist. Daher wird im Wärmediagramm der Arbeitsverlust durch die Fläche unter $B_1'C'$ dargestellt. Diese Fläche

ist als Wärme, die dem Gas bei konstantem Volumen v_2 zuzuführen ist, um es von dem Endzustand der umkehrbaren adiabatischen Expansion in den wahren Endzustand zu versetzen, nur abhängig von der Lage des Punktes C', also vom Gleichgewichts-Endzustand, nicht aber von dem besonderen Verlauf der Kurve $A'C'$ und der ihr entsprechenden Druckkurve AC. Auch ist sie unabhängig von dem besonderen Verlauf der Arbeitsdruckkurve, da der Endzustand in C' allein durch den Wert der Arbeitsfläche L bestimmt ist, die man mit den verschiedensten Druckkurven erhalten kann.

Der Arbeitsverlust läßt sich noch in anderer Form darstellen. Bezeichnet man mit T_m die mittlere Temperatur zwischen den Punkten B_1' und C', die die gleiche Wärmemenge ergibt wie die Kurve $B_1'C'$, so ist

$$A L_v = T_m \cdot \Delta S, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

wobei ΔS die Zunahme der Entropie ist, die infolge der nicht umkehrbaren adiabatischen Ausdehnung auftritt. Bezüglich des Arbeitsverlustes ist jedoch noch folgendes zu bemerken. Der Druck und die Temperatur sind im wirklichen Endzustand C höher als in dem adiabatisch erreichbaren B_1. Infolgedessen besitzt der Arbeitskörper am Ende des nicht umkehrbaren Vorgangs noch eine gewisse Arbeitsfähigkeit gegenüber dem adiabatisch erreichbaren Endzustand. Diesen Arbeitswert erhält man, wenn man von C aus das Gas sich umkehrbar adiabatisch bis zur Temperatur T_{ad} ausdehnen läßt und es dann bei dieser Temperatur isothermisch bis zum Druck p_{ad} verdichtet. Im Druckdiagramm wird dieser Vorgang durch CHB_1, im Wärmediagramm durch $C'H'B_1'$ dargestellt, der Arbeitsgewinn durch die zwischen den beiden Kurven liegenden Flächen. Der Arbeitsverlust L_v der nicht umkehrbaren Expansion ist somit um diesen Betrag zu vermindern und ist daher gleich der Fläche des Rechtecks unter $B_1'H'$, also im Wärmemaß

$$A L_v' = T_{ad} \cdot \Delta S \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

Insofern man den Arbeitsverlust als ein Maß für die Nichtumkehrbarkeit betrachtet, ist somit auch die Zunahme ΔS der Entropie, die mit L_v' verhältnisgleich ist, ein solches Maß. Gl. 12 gilt allgemein für nicht umkehrbare adiabatische Zustandsänderungen und kann als allgemeiner Ausdruck des zweiten Hauptsatzes für solche Zustandsänderungen angesehen werden. In diesem Ausdruck ist auch die Tatsache eingeschlossen, daß bei den nicht umkehrbaren adiabatischen Zustandsänderungen die Entropie nur zunehmen kann, da L_v' und somit auch ΔS stets positiv sein muß.

In dem Sonderfall der Gase wird, soweit man von der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme absehen kann,

$$U_1 - U = c_v \cdot (T_1 - T') = \frac{1}{k-1} \cdot (p_1 v_1 - p' v) \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

Daher nach Gl. 4

$$L = \frac{1}{k-1}(p_1 v_1 - p' v)$$

und somit der Gleichgewichtsdruck beim beliebigen Volumen v

$$p' = p_1 \cdot \frac{v_1}{v} - (k-1)\frac{L}{v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

Setzt man nun

$$L = p_m \cdot (v - v_1)$$

mit p_m als mittlerem Druck auf der Arbeitsdruckkurve zwischen v_1 und v, so wird

$$p' = p_1 \cdot \frac{v_1}{v} - (k-1)\, p_m \cdot \left(1 - \frac{v_1}{v}\right) \quad \ldots\ldots\ldots (15)$$

Hierin ist $p_1 \cdot \frac{v_1}{v}$ der Druck auf der durch den Anfangspunkt A gehenden Isotherme, von dem man somit den Wert des zweiten Gliedes abzuziehen hat, um auf den Gleichgewichtsdruck zu kommen. In dem Sonderfall $p_m = o$, wenn also gar keine Nutzarbeit auf den Kolben übertragen wird (z. B. bei ganz stillstehendem Kolben oder sehr kleiner Öffnung und rascher Kolbenbewegung), fällt somit die Gleichgewichtskurve mit der Isotherme AD zusammen. Für einen beliebigen Körper (Dampf) tritt an die Stelle der Isotherme in diesem Sonderfall eine Kurve gleichbleibender innerer Energie U, wie unmittelbar aus Gl. 4 mit $AL = o$ hervorgeht.

In Fig. 33 und 34 ist ein Beispiel für Luft mit bestimmten Verhältnissen, die aus den Figuren ersichtlich sind, gezeichnet.

Für andere Körper (gesättigter und überhitzter Dampf) läßt sich die Lösung durchführen, soweit analytische Ausdrücke für die Energie oder Entropietafeln (mit Kurven konstanter Energie) vorhanden sind.

Zustandsänderungen mit Wärmezufuhr.

Aus Gl. 7 und 8 oben folgt

$$dQ' = dQ + A\,(p' - p)\,dv \quad \ldots\ldots\ldots (16)$$

Die auf der Gleichgewichtskurve AC Fig. 35 zuzuführende Wärme dQ' ist somit um die von außen zugeführte Wärme dQ größer als das zwischen ihr und der Arbeitsdruckkurve AB liegende Arbeitselement EF. Im Wärmediagramm enthält hiernach das Flächenelement $T\,dS' = dQ'$ unter der Kurve $A'C'$ im Gegensatz zu dem adiabatischen Fall noch die von außen zugeführte Wärme; somit ist die ganze unter $A'C'$ liegende Fläche gleich der um die äußere Wärme Q vermehrten Arbeitsfläche $AEBC$. Die umkehrbare Druckvolumenkurve AB_1 und die ihr entsprechende Wärmekurve $A'B_1$ ist nun nicht, wie im adiabatischen Fall, eindeutig bestimmt, sondern außer von dem Betrag von Q noch abhängig von der Verteilung von Q über die Zustandsänderung. Man kann somit für

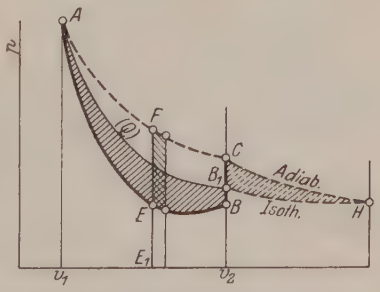


Fig. 35.

diese Kurve einen beliebigen Verlauf annehmen, nur muß sie im Wärmediagramm auf der Kurve $v_2 = \text{konst.}$ endigen und die ganze unter ihr liegende Fläche muß gleich der gegebenen Wärme Q sein. Trägt man eine bestimmte solche Kurve in das Wärmediagramm ein und überträgt sie von da in das Druckdiagramm, so ist wieder die von der dreieckigen Fläche $A'B_1C'$ umschlossene Wärme gleich dem Äquivalent der Arbeitsfläche AB_1C. Daraus folgt unmittelbar, daß die Fläche $AEBB_1$ des Arbeitsverlustes L_v infolge der Abweichung der nicht umkehrbaren Druckkurve AEB von der umkehrbaren AB_1 gleich ist der Fläche unter der Kurve B_1C' des Wärmediagramms. Mit T_m als mittlerer Temperatur auf B_1C' ist also wieder

$$AL_v = T_m \cdot \Delta S' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

wobei jedoch $\Delta S' = \Delta S - \Delta S_Q$ nicht die gesamte, sondern die bei dem wirklichen Vorgang gegenüber dem umkehrbaren eintretende Entropiezunahme ist.

Wie im adiabatischen Fall besitzt das Arbeitsgas am Ende C des nicht umkehrbaren Vorgangs noch eine gewisse Arbeitsfähigkeit gegenüber dem Zustand in B_1, die wieder gleich der Fläche CHB_1 im Arbeitsdiagramm und $C'H'B_1$ im Wärmediagramm ist. Wird dieser Wert von L_v in Abzug gebracht, so verbleibt als Arbeitsverlust infolge des nicht umkehrbaren Vorgangs der Betrag

$$AL_v' = T_Q \cdot \Delta S' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

wobei T_Q die Endtemperatur des umkehrbaren Vorgangs ist. Diese Gleichung entspricht genau der Gl. 12 des adiabatischen Vorgangs. Wie dort bildet die Zunahme $\Delta S'$ der Entropie in Verbindung mit T_Q ein Maß für die Nichtumkehrbarkeit des Prozesses.

Ist L_o die beim umkehrbaren Prozeß geleistete Arbeit, so ist der Quotient

$$\frac{AL_o - AL_v'}{AL_o} = 1 - \frac{AL_v'}{AL_o} = \eta_{irr} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

der „Wirkungsgrad“ des nicht umkehrbaren (irreversiblen) Prozesses und $L_v'/L_o = 1 - \eta_{irr}$ der Grad der Nichtumkehrbarkeit. Im adiabatischen Falle ist für Gase

$$AL_o = c_v \cdot (T_1 - T_{ad})$$

also

$$\eta_{irr} = 1 - \frac{T_{ad}}{T_1 - T_{ad}} \cdot \frac{\Delta S}{c_v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19a)$$

Wie beim adiabatischen Falle ist der Betrag des Verlustes von dem besonderen Verlauf der Kurve $A'C'$, also auch der Arbeitsdruckkurve unabhängig und lediglich bedingt durch den wirklichen Endzustand (C') des Arbeitskörpers in Verbindung mit dem umkehrbaren Endzustand (B_1).

Das Gleiche gilt übrigens von der Wärmemenge Q, die nach Gl. 6 bestimmt werden kann, wenn der Anfangs- und Endzustand (U_1 und $U' = U_2$), sowie die gesamte, auf den Kolben übertragene Arbeit L, die mit den verschiedensten Druckkurven geleistet werden kann, bekannt sind.

Allgemein läßt sich hiernach aussprechen, daß bei den nicht umkehrbaren Zustandsänderungen die auftretende Entropieänderung nicht wie bei den umkehrbaren der zugeführten Wärme entspricht gemäß

$$dQ = T\,dS.$$

Es ist vielmehr

$$dQ < T\,dS \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

und für adiabatische Vorgänge

$$o < T\,dS$$

oder

$$dS > o \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20a)$$

Gl. 20 ist der allgemeinste Ausdruck des zweiten Hauptsatzes für die nicht umkehrbaren Zustandsänderungen mit Wärmezufuhr. Ein bestimmterer Ausdruck dieses Satzes ist jedoch Gl. 17 u. 18.

Im Entropiediagramm kann man Q, wenn der Druckverlauf AB und der Endzustand C bekannt ist, durch einfache Übertragung der Druckkurve darstellen. Denkt man sich nämlich das Gas umkehrbar auf dem Wege $CBEA$ in den Anfangszustand zurückgebracht, so wird die Wärmemenge $[Q]$, die ihm auf diesem Wege entzogen werden muß, durch die Fläche unter der umkehrbar abgebildeten Entropiekurve $C'B'E'A'$ dargestellt. Diese Wärme ist jedoch identisch mit Q, da für den nicht umkehrbaren Hingang gilt

$$U_2 = U_1 + Q - AL \quad \ldots \quad (6a)$$

für den umkehrbaren Rückweg

$$U_1 = U_2 - [Q] + AL,$$

woraus

$$Q = [Q]$$

folgt. In Fig. 34 und Fig. 36 sind die entsprechenden Kurven eingetragen. Es braucht nach dem oben Gesagten nur erwähnt zu werden, daß dem durch diese Kurven dargestellten Temperatur- und Entropieverlauf keine reelle Bedeutung zukommt. Die Bestimmung von Q kann übrigens viel einfacher aus Gl. 6a unmittelbar erfolgen, als aus dem Entropiediagramm.

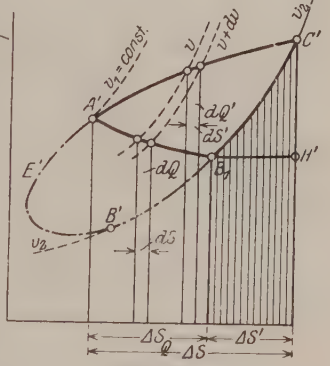


Fig. 36.

10a. Die Grundgleichungen der unter Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung und mit Reibungswiderständen verlaufenden Strömung.

In einer Leitung mit beliebig veränderlichem Querschnitt Fig. 37 werde der Gewichtseinheit (1 kg) des in der Richtung von A nach B im Beharrungszustand strömenden Körpers auf der Strecke AB

die Wärmemenge Q zugeführt[1]) oder entzogen und gleichzeitig durch Reibung und Wirbelung von ihr die innere Arbeit L_R verrichtet, die als Wärmemenge AL_R im Körper erscheint. Dem Querschnitt A ströme der Körper aus einem Gefäß mit dem unveränderlichen Druck p_1 zu und aus dem Querschnitt B trete der Körper in ein Gefäß mit dem unveränderlichen Druck p_2 aus. Die gleichen Ein-

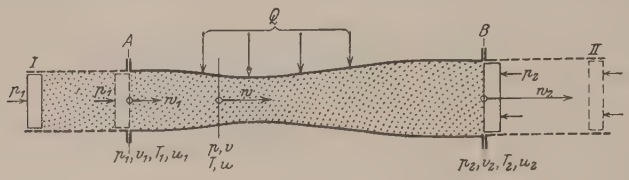


Fig. 37.

und Austrittsverhältnisse erhält man, wenn man sich 1 kg des Körpers durch einen Kolben I, auf dem der unveränderliche äußere Druck p_1 liegt, vor dem Querschnitt A eingeschlossen und den Querschnitt B durch einen zweiten Kolben, auf dem der äußere Druck p_2 liegt, abgeschlossen denkt. Schiebt man den Kolben I bis A vor, so wird 1 kg des Gases oder Dampfes durch den Raum AB gedrückt und aus B tritt 1 kg aus, wobei der Kolben nach II rückt. Vom Kolben I wird dabei die Arbeit $p_1 v_1$ auf den strömenden Körper übertragen und vom Kolben II durch den strömenden Körper die Widerstandsarbeit $p_2 v_2$ des äußeren Druckes überwunden. Beide Kolben zusammen übertragen somit beim Durchtritt von 1 kg der strömenden Masse auf diese die Arbeit $p_1 v_1 - p_2 v_2$.

Nun verlangt das Energiegesetz, daß die Zunahme der gesamten Energie von 1 kg strömender Masse, die diese auf dem Wege AB erfährt, gleich ist der auf diesem Wege zugeführten Wärme vermehrt um das Wärmeäquivalent der zugeführten Arbeit, also um den Betrag

$$\pm Q + A\,p_1 v_1 - A\,p_2 v_2 .$$

Die Energie von 1 kg vor dem Eintritt bei A ist

$$U_1 + A\frac{w_1^2}{2g}$$

und nach dem Austritt aus B

$$U_2 + A\frac{w_2^2}{2g} .$$

[1]) Die Wärme Q kann dem Körper durch die Rohrwand hindurch aus einem wärmeren Körper der Umgebung zugeführt werden. Sie kann aber auch aus einer chemischen Reaktion im Körper selbst stammen. Die folgenden Betrachtungen gelten auch für den letzteren Fall, sofern man von der Änderung der physikalischen Eigenschaften des strömenden Körpers infolge der Reaktion absehen kann.

Somit gilt

$$U_2 + A\frac{w_2^2}{2g} - U_1 - A\frac{w_1^2}{2g} = \pm Q + A\,p_1 v_1 - A\,p_2 v_2$$

oder wegen

$$J_1 = U_1 + A\,p_1 v_1, \qquad J_2 = U_2 + A\,p_2 v_2$$

$$\boldsymbol{A\frac{w_2^2}{2g} - A\frac{w_1^2}{2g} = J_1 - J_2 \pm Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(I)}$$

Die Zunahme der Bewegungsenergie ist gleich der Abnahme des Wärmeinhalts vermehrt um die von außen zugeführte (oder vermindert um die entzogene) Wärmemenge. Es ist bemerkenswert, daß die Widerstandswärme AL_R in der Gleichung I nicht offen erscheint, da sie die gesamte Energiebilanz nicht beeinflußt.

Für einen beliebigen Querschnitt zwischen A und B, in dem der Zustand p, v, T, J, w herrscht, gilt

$$\frac{A\,w^2}{2g} - A\frac{w_1^2}{2g} = J_1 - J \pm Q.$$

Durch Differentiation folgt

$$A\,d\frac{w^2}{2g} = -dJ + dQ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(Ia)}$$

Eine zweite Beziehung erhält man aus der Anwendung des I. Hauptsatzes auf die Zustandsänderung des strömenden Körpers. Verläuft die Zustandsänderung nach dem beliebigen durch die Druckvolumenkurve AB Fig. 38 gekennzeichneten Gesetz und bezeichnet Q' die gesamte von außen zugeführte und durch Umsetzung von Bewegungsenergie von innen entwickelte Wärme, so ergibt die I. Hauptgleichung (Abschn. 5)

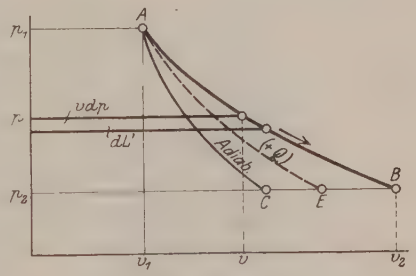


Fig. 38.

$$Q' = J_2 - J_1 - A\int_{p_1}^{p_2} v\,dp$$

oder mit $L' = -\int_{p_1}^{p_2} v\,dp$ und $Q' = Q + AL_R$

$$\boldsymbol{Q + A\,L_R = J_2 - J_1 + A\,L'} \quad . \quad . \quad . \quad \text{(Gl. II)}$$

Darin ist L' die Arbeitsfläche $p_1 A B p_2$ in Fig. 38.

In Differentialform wird

$$dQ + A\,dL_R = dJ - A\,v\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(Gl. IIa)}$$

Eine dritte Grundgleichung ergibt sich aus der Unveränderlichkeit des im Beharrungszustand durch jeden Querschnitt fließenden sekundlichen Gewichtes

$$\frac{fw}{v} = G_{sec} = \frac{f_1 w_1}{v_1}, \quad \ldots \ldots \quad \text{(Gl. III)}$$

in Differentialform

$$\frac{df}{f} + \frac{dw}{w} = \frac{dv}{v} \quad \ldots \ldots \quad \text{(Gl. IIIa)}$$

Gl. I (Ia) kann als Gleichung der Gesamtenergie, Gl. II (IIa) als Energiegleichung der Zustandsänderung, Gl. III (IIIa) als Kontinuitätsgleichung des Beharrungszustandes bezeichnet werden.

Aus Gl. I und II kann $Q + J_1 - J_2$ eliminiert werden, womit sich ergibt

$$L' - L_R = \frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g} \quad \ldots \ldots \quad \text{(Gl. IV)}$$

oder aus Gl. Ia und IIa entsprechend nach Elimination von $dQ - dJ$

$$-v\,dp - dL_R = d\frac{w^2}{2g} \quad \ldots \ldots \quad \text{(Gl. IVa)}$$

Die Gleichungen IV und IVa enthalten zwar nichts Neues, da sie aus Gl. I und II folgen, aber sie drücken in einfachster Weise die Änderung der Bewegungsenergie aus und lassen erkennen, daß bei der Expansionsströmung mit Reibung die Zunahme der Bewegungsenergie nicht gleich der Fläche des Druckvolumendiagramms, sondern um die Reibungsarbeit kleiner ist als diese. In Gl. IV und IVa tritt die zugeführte oder entzogene Wärme Q nicht auf, die Gleichungen gelten also auch bei beliebiger Wärmezufuhr. Selbstverständlich hängt der Verlauf des p, v-Diagramms von Q ab. In Bd. I Abschn. 62 ist Gl. IVa für adiabatische Strömung abgeleitet. Sie kann auch, wie die entsprechende Gleichung für reibungsfreie Strömung (Bd. I Abschn. 49) aus der Gleichgewichtsbedingung der am Element des strömenden Körpers wirkenden Kräfte hergeleitet werden, womit es sich erklärt, daß die Wärme Q bzw. dQ nicht darin auftritt.

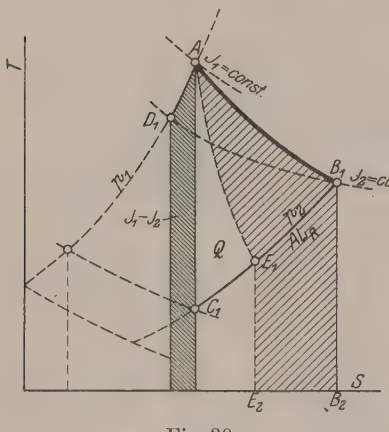


Fig. 39.

Im Wärmediagramm lassen sich die Grundgleichungen für die Expansionsströmung wie folgt darstellen, Fig. 39. Durch A sei

der Anfangszustand, durch B_1 der Endzustand dargestellt. Die Punkte liegen auf den Kurven J_1 und J_2 konstanten Wärmeinhaltes. Der Wert $J_1 - J_2$ ist durch die unter AD_1 liegende Fläche dargestellt. Die unter AB_1 liegende Fläche bis zur S-Achse ist die Wärmemenge $Q + AL_R$. Wie groß Q und AL_R im einzelnen sind, hängt von der tatsächlich zugeführten Wärme Q ab, die sehr verschieden sein kann. Trägt man eine beliebige unter der Wärmezufuhr Q verlaufende Kurve AE_1 ein, so bleibt für die Reibungsarbeit AL_R die Fläche $AB_1B_2E_2E_1A$. Gl. I drückt nun aus, daß die in Bewegungsenergie umgesetzte Wärme gleich der Fläche unter D_1AE_1 ist, während Gl. II in der Form

$$AL' = Q + AL_R + J_1 - J_2$$

erkennen läßt, daß die unter D_1AB_1 liegende Fläche bis zur Abszissenachse gleich dem Inhalt des p, v-Diagramms Fig. 38 ist. Daraus geht hervor, daß die in Bewegungsenergie umgesetzte Wärme um die Fläche der Reibungsarbeit kleiner ist, als die Fläche des Druckvolumendiagramms, wie auch aus Gl. IV folgt.

Trägt man im p, v-Diagramm die reibungsfreie Adiabate AC ein, so erkennt man, daß infolge der Wärmezufuhr von außen und durch die Reibung die Arbeitsfläche ABC gewonnen wird, daß also von der Wärme $Q + AL_R$ der Bruchteil ABC in Arbeit übergeht (bzw. zum Teil aus AL_R zurückgewonnen wird). Im Wärmediagramm wird diese Arbeit durch AB_1C_1 dargestellt. Der nicht in Arbeit verwandelte Bruchteil von $Q + AL_R$, nämlich die unter B_1C_1 liegende Wärmefläche, entweicht mit den abströmenden Gasen als Wärme.

Entsprechend lassen sich die Verhältnisse für die Verdichtungsströmung darstellen, für welche die abgeleiteten Grundgleichungen unverändert gelten[1]).

Besondere Fälle.

1. Adiabatische reibungsfreie Strömung.

Mit $dQ = o$, $dL_R = o$ wird aus Gl. Ia und IIa

$$dJ = Avdp = -Ad\frac{w^2}{2g}.$$

Die vollständige Behandlung dieses Falles enthält Bd. I, Abschn. 49—53. Die Zustandskurve verläuft nach der gewöhnlichen Adiabate.

2. Adiabatische Strömung mit Reibung.

$$Q = o,\ L_R > o.$$

In Bd. I Abschn. 61 bis 62b sind die allgemeinen Verhältnisse dieser Art von Strömung behandelt, jedoch ohne Rücksicht auf den speziellen Verlauf der

[1]) Vgl. Z. V. deutsch. Ing. 1907, S. 1669, W. Schüle, Die Beurteilung der Turbokompressoren auf thermodynamischer Grundlage; ferner 1916, S. 245, H. Baer, Wirkungsgrad und Beschaufelung von Turbokompressoren und Gebläsen. Ferner Bd. I, Abschn. 77.

Strömung in Rohren von veränderlichem Querschnitt. Hier sei nur erwähnt, daß sich aus Gl. Ia mit Gl. III ergibt

$$di = -\frac{A}{2g}\left(\frac{G_{sec}}{f_1}\right)^2 \cdot d\left(v \cdot \frac{f}{f_1}\right)^2.$$

Ist nun $f = f_1 = \text{konst.}$, so ist die Art der Zustandsänderung durch die zwei Veränderlichen i und v vollständig bestimmt.

3. Strömung mit Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung ohne Reibung.

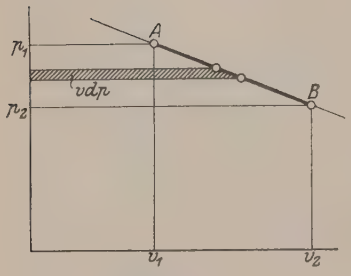


Fig. 40.

Mit $L_R = o$ und $dL_R = o$ wird aus Gl. IV und IVa

$$L' = \frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g}$$

und

$$-v\,dp = d\,\frac{w^2}{2g}.$$

Die Änderung der Bewegungsenergie ist daher wie im Fall 1 gleich der Arbeitsfläche bzw. deren Element im p, v-Diagramm Fig. 40.

Mit Gl. III folgt hieraus

$$-v\,dp = \frac{G_{sec}^2}{2g}\,d\left(\frac{v}{f}\right)^2.$$

Im zylindrischen und prismatischen Rohr wird hieraus mit $f = \text{konst.}$

$$-v\,dp = \frac{1}{2g}\left(\frac{G_{sec}}{f}\right)^2 \cdot 2\,v\,dv$$

oder

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{1}{g}\cdot\left(\frac{G_{sec}}{f}\right)^2.$$

Daraus folgt, daß die Neigung der Zustandslinie im p, v-Diagramm für die gleiche sekundliche Dampfmenge unveränderlich ist, daß also diese Zustandslinie selbst eine schräge Gerade mit der Neigung

$$\frac{1}{g}\left(\frac{G_{sec}}{f}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{g}\left(\frac{w_1}{v_1}\right)^2$$

ist[1]).

11. Temperaturabfall bei der Drosselung wirklicher Gase und überhitzter Dämpfe.

Die durch Drosselung hervorgebrachte Zustandsänderung wurde ihrem Wesen nach bereits im I. Band Abschn. 58 behandelt. Als allgemeines Kennzeichen für die Veränderung der Körperzustände durch die Drosselung ergab sich die Gleichheit der Wärmeinhalte J_1 und J_2 vor und nach der Drosselstelle, gleichgültig ob es sich um ideale oder wirkliche Gase, um überhitzte oder gesättigte Dämpfe oder um tropfbare Flüssigkeiten handelt. Auch die absolute Höhe

[1]) Die weiteren Schlüsse aus dieser interessanten Beziehung bleiben einer besonderen Veröffentlichung vorbehalten.

des Druckabfalls ist ohne Einfluß auf den Wärmeinhalt. Nur die Unterschiede der Strömungsgeschwindigkeiten w_1 und w_2 vor und nach der Drosselung können eine Änderung im Wärmeinhalt bedingen (vgl. Bd. I). Setzen wir aber Fälle voraus, wo dieser Einfluß gering oder gleich Null ist ($w_1 \simeq w_2$), so gilt die Gleichung

$$J_1 = J_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Für den idealen Gaszustand, d. h. für solche Zustandsgebiete, innerhalb deren die wirklichen Gase mit verschwindender Abweichung dem Gesetz

$$p \cdot v = RT$$

folgen, ergab sich aus Gl. 1, daß die Gastemperatur bei der Drosselung unverändert bleibt.

Für überhitzte Dämpfe folgte dagegen ein Temperaturabfall („Kühleffekt"), der sich z. B. bei Wasserdampf an Hand der maßstäblichen Entropietafeln auch zahlenmäßig feststellen läßt (Bd. I, Abschn. 58).

Innerhalb sehr weiter Grenzen des Druckes und der Temperatur zeigen die wirklichen Gase Abweichungen von der einfachen Gasgleichung; bei tiefer Abkühlung nehmen sie die Eigenschaften überhitzter oder gesättigter Dämpfe an. Demgemäß werden auch wirkliche Gase bei starker Drosselung Änderungen, wenn auch kleine, ihrer Temperatur erfahren, die als „Joule-Thomson-Effekt" bekannt sind. (Bd. I, Abschn. 59.)

Die Möglichkeit der Vorausberechnung der Abkühlung Δt, die bei einem bestimmten Drosselgefälle Δp entsteht

$$\Delta t = \alpha \cdot \Delta p \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

ist daran gebunden, daß man den allgemeinen Zusammenhang des Wärmeinhaltes J mit dem Druck und der Temperatur kennt. Für den idealen Gaszustand, auch für einzelne überhitzte und gesättigte Dämpfe (z. B. Wasserdampf) ist diese Funktion analytisch oder graphisch bekannt. (Abschn. 95, 58; Tafeln IIIa und IVa, Bd. I.)

Hier handelt es sich nun darum, für homogene Körper, deren Wärmeinhalt J in Funktion von p und T nicht im einzelnen bekannt ist, den allgemeinen Zusammenhang zwischen Druckabfall Δp und Temperaturänderung Δt bei der Drosselung festzustellen, wie er aus dem I. und II. Hauptsatz der Wärmetheorie und dem Zusammenhang der Zustandsgrößen untereinander folgt. Hierzu bieten die Entwicklungen in Abschn. 5 die Handhabe.

Da es sich um die Zustandsgrößen p, T und J handelt, so wählen wir wie Abschn. 5b die Werte p und T als unabhängige Veränderliche. Daraus folgte für die elementare Änderung des Wärmeinhalts die allgemeine Beziehung Gl. 18.

$$dJ = c\, dT - A\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Denkt man zunächst an eine Drosselung mit so kleinem Druckgefälle Δp, daß man an Stelle der Differentiale dJ, dT, dp die sehr kleinen endlichen Differenzen ΔJ, ΔT, Δp setzen kann, so wird aus Gl. 3

$$\Delta J = c_p \Delta T - A\left[T\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]\Delta p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3\,a)$$

Da nun bei der Drosselung $\Delta J = 0$ sein muß; so folgt unmittelbar

$$\Delta T = A\,\frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\,\Delta p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Führen wir ein

$$\alpha = A\,\frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

so ist hiermit der Koeffizient α in Gl. 2, zunächst für kleines Drosselgefälle, ausgedrückt in T, v und c_p. Kennt man diese Werte und die Änderung des Volumens mit der Temperatur bei konstantem Druck, so kann man nach Gl. 5 und 2 den Wert Δt berechnen.

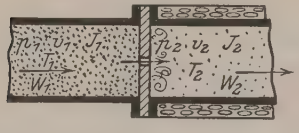


Fig. 41.

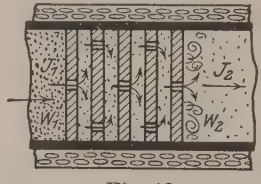


Fig. 42.

Die Drosselung um einen beliebig hohen Druck kann man sich nach Fig. 42 denken. Zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Räumen wird der Druck um kleine Beträge $\Delta_1 p$, $\Delta_2 p$, $\Delta_3 p$, ..., im ganzen um $p_1 - p_2 = \Sigma \Delta p$ herabgemindert. Wählt man die Zahl der Räume sehr groß, so gilt für den Temperaturunterschied zwischen benachbarten Räumen Gl. 4 mit unendlich kleinem ΔT und Δp

$$dT = A\,\frac{T\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

und für den ganzen Unterschied

$$T_2 - T_1 = A\int_{p_1}^{p_2} \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Bei den Versuchen von Thomson und Joule wurde der Vorgang nach Fig. 42 durch einen Wattepfropfen, bei den Münchener Versuchen[1]) durch einen solchen aus zusammengepreßten Asbestfasern verwirklicht. An sich ist es gleichgültig, in welcher Weise die Drosselung bewirkt wird. Bei der Verwendung eines Ventils oder Schiebers, wo dann nur eine verhältnismäßig kleine Öffnung einen beliebig hohen Druckabfall vermittelt, muß aber die Temperatur in so weiter Entfernung von der Öffnung gemessen werden, daß die sehr unregelmäßige Wirbelströmung nach der Mündung in die gleichmäßige Strömgeschwindigkeit $w_2 \approx w_1$ übergegangen ist. Zu messenden Versuchen eignet sich jedoch die letztere Anordnung wegen der sehr bedeutenden vorübergehenden Temperaturänderungen hinter der Drosselstelle nicht.

Der Wert α nach Gl. 5, der nach Gl. 4 die Temperaturänderung für die Einheit der Druckänderung (bei kleinem Drosselgefälle) darstellt, sollte nach den Versuchen von Thomson und Joule nur eine Funktion der Anfangstemperatur sein, und zwar

$$\alpha = a \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

also umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur. Der Beiwert a ist eine von der Körperart abhängige Konstante (Bd. I, Abschn. 59). Die absolute Höhe des Anfangsdruckes war hiernach ohne Einfluß; ob also von 100 auf 99 oder von 50 auf 49, von 10 auf 9 at abgedrosselt wurde, sollte zur gleichen Temperatursenkung führen.

Bei den mit Drücken bis zu 150 at ausgeführten Münchener Versuchen[1]) (Abdrosselung um je ca. 6 at) ergab sich α als abhängig vom Druck, und zwar

$$\alpha = (a - b\,p)\left(\frac{273}{T}\right)^2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

also abnehmend mit steigendem Druck. Die Abhängigkeit von der Temperatur wurde hierbei nicht festgestellt, sondern aus Gl. 8 übernommen.

Als Zahlenwerte von a und b wurden gefunden (p in kg/qcm)

für Luft: $a = 0{,}268$, $b = 0{,}00086$,

„ Sauerstoff: $a = 0{,}313$, $b = 0{,}00085$.

Thomson und Joule fanden für Luft $a = 0{,}27$ bei Drücken bis 4,5 at. Bei 100 at ist nach den Münchener Ergebnissen für Luft $a = 0{,}268 - 0{,}086 = 0{,}182$, also um 33 v. H. weniger, als nach Thomson und Joule.

Die wahre Form der Funktion α ist nach Gl. 5 durch c_p und die Zustandsgleichung p, v, T bestimmt. Bedenkt man nun, welchem verwickelten Gesetz c_p für überhitzte Dämpfe folgt (Fig. 14), und daß auch $\partial v/\partial T$ keine einfache Funktion von p, v, T ist, so ist einleuchtend, daß α sowohl von T als p abhängen wird. Die

[1]) Forsch.-Arb. 108 und 109, E. Vogel: Über die Temperaturveränderung von Luft und Sauerstoff beim Strömen durch eine Drosselstelle bei 10° C und Drücken bis zu 150 at.

Formeln 8 und 9 werden nur eine Annäherung an das wahre Änderungsgesetz von α darstellen.

Dies wird durch weitere Versuche mit Luft bestätigt, die im Anschluß an die Versuche von Vogel im Münchener Laboratorium für Technische Physik von Noell[1]) ausgeführt wurden. Die von Noell gemessenen Werte von α sind in Fig. 43 als Ordinaten zu

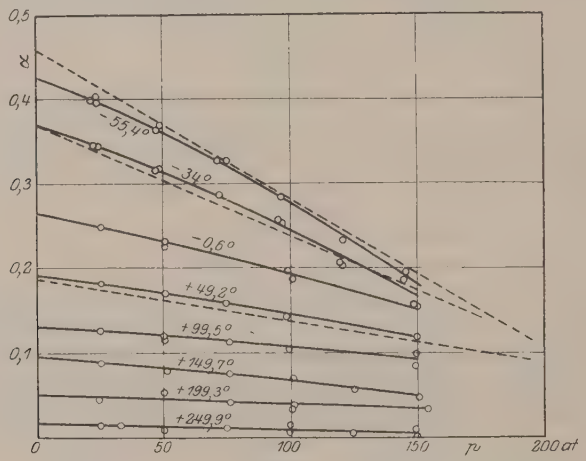


Fig. 43.

den Drücken als Abszissen aufgetragen, wobei Punkte mit gleicher Anfangstemperatur verbunden sind. Noell selbst hat an Stelle der in Fig. 43 gezogenen Kurven Gerade angenommen und demnach (ohne zwingenden Grund) an der von Vogel festgestellten linearen Abhängigkeit von α vom Druck festgehalten. Die letztere läßt sich jedoch mit der van der Waalsschen Gleichung nicht in Einklang bringen und dürfte durch weitere Versuche bei tieferen Temperaturen widerlegt werden (vgl. Fig. 47). Die Abhängigkeit des Drosselkoeffizienten von der Temperatur nach diesen Versuchen läßt sich, wie zu erwarten war, nicht durch die Thomson-Joulesche Gleichung darstellen. Jedoch stimmen die älteren Versuchswerte bei 0^0 und 100^0 mit den Noellschen befriedigend überein.

Genaue Messungen des gesamten Drosseleffekts Δ, auch für sehr tiefe Anfangstemperaturen, sind von Bradley und Hale ausgeführt worden (Abschn. 14b). Fig. 44 zeigt die von Noell berechneten Werte von Δ für Anfangsdrücke von 200 bis 20 at und Anfangstemperaturen von -50^0 bis $+250^0$ bei Drosselung auf 1 at. Hiernach sinkt z. B. die Temperatur bei Drosselung von 200 at auf 1 at bei 0^0 Anfangstemperatur um 45^0, also auf -45^0, bei einer

[1]) Fr. Noell, die Abhängigkeit des Thomson-Joule-Effektes für Luft von Druck und Temperatur bei Drücken bis 150 at und Temperaturen von -55^0 bis $+250^0$. Dissert. München 1914.

Anfangstemperatur von 100° jedoch nur um 30°, also auf +70°. Die Noellschen Werte von A schließen sich gut an diejenigen von Bradley und Hale an.

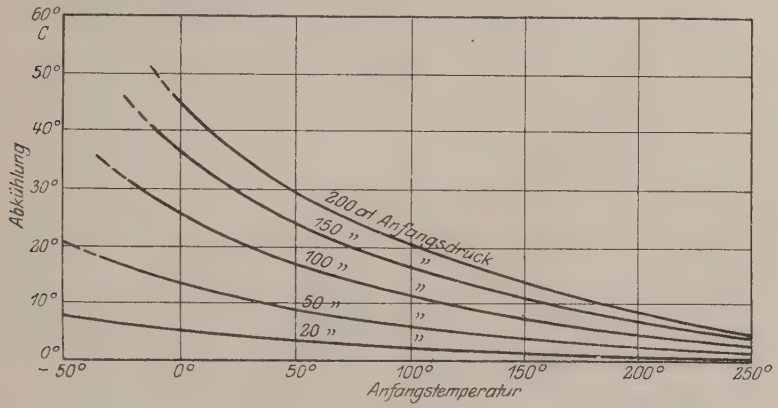


Fig. 44.

Ist α in Funktion von p und T gegeben, so kann A durch Integration einer Differentialgleichung ermittelt werden. Setzt man z. B. Gl. 9 voraus, so wird

$$T^2\,dT = 273^2\,(a - b\,p)\,dp$$

und hieraus

$$\frac{1}{3}\,(T_2^3 - T_1^3) = 273^2 \cdot a\,(p_2 - p_1) - \frac{b}{2}\,(p_2^2 - p_1^2)\,273^2.$$

Für A sind auch empirische Gleichungen aufgestellt worden (Abschn. 14c).

Das Aufhören der Kühlwirkung oder die „Nullwirkung". Wärmeeffekt.

Aus dem Verlauf des Koeffizienten der Kühlwirkung nach Gl. 9, wonach dieser bei steigendem Druck kleiner, also die Kühlwirkung geringer wird, kann man vermuten, daß bei einem gewissen (hohen) Druck die Kühlwirkung überhaupt aufhört. Dies ist der Fall, wenn

$$a = b\,p$$

oder

$$p = \frac{a}{b}$$

wird, für Luft also bei

$$p = \frac{0{,}268}{0{,}00086} = 311\text{ at},$$

für Sauerstoff bei

$$p = \frac{0{,}313}{0{,}00085} = 368\text{ at}.$$

Voraussetzung ist, daß die Anfangstemperatur ca. 10° beträgt, da a und b bei dieser Temperatur ermittelt sind. Wenn allerdings

der Einfluß der Anfangstemperatur durch Gl. 9 nach Joule-Thomson in einem weiten Temperaturgebiet und bei allen Dichten richtig wiedergegeben wird, dann würden a und b und somit auch die Grenzdrücke für alle Temperaturen gelten. Dies ist aber nicht anzunehmen, da die Funktion $1/T^2$ in Gl. 9 rein empirisch ermittelt ist.

Ferner ist es nach Gl. 9 denkbar, daß bei höheren Drücken als 311 bzw. 368 at für Luft bzw. Sauerstoff die Drosselung (um mäßige Druckunterschiede) eine Wärmewirkung ergibt, da α negative Werte annimmt. Tatsächlich beobachtet ist die Wärmewirkung bei der Drosselung des Wasserstoffs, jedoch nicht bei so hohen Drücken, sondern schon bei Drücken von einigen Atmosphären. Dies weist darauf hin, daß nicht nur der Druck, sondern auch die Temperatur für den Eintritt der Nullwirkung bestimmend ist. Bei Wasserstoff könnte z. B. diese „Inversionstemperatur" wesentlich tiefer liegen als bei Luft und Sauerstoff. Beobachtungen weisen darauf hin, daß auch Wasserstoff einen Kühleffekt zeigt, aber erst wenn seine Temperatur unter etwa -80^0 liegt.

Die allgemeine Gl. 6 für die elementare Kühlwirkung unterstützt sowohl die Möglichkeit eines Umschlagens des Kühleffekts, als auch die Abhängigkeit des Umkehrpunktes von Druck und Temperatur. Nach Gl. 6 wird

$$\frac{dT}{dp} = 0,$$

wenn

$$\frac{T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} = 0,$$

also

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Kühlwirkung ist nur vorhanden, solange

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p > v$$

ist, weil dann nach Gl. 6 einem Druckabfall (dp negativ) ein Temperaturabfall (dT negativ) entspricht. Wärmewirkung tritt auf, sofern

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < v$$

ist, weil dann der Quotient in Gl. 6 negativ wird, somit bei negativem dp ein positiver Wert von dT, ein Temperaturanstieg herauskommt. Die Bedingung für die Nullwirkung wird durch Gl. 11 dargestellt.

Sofern man nun für einen beliebigen homogenen Körper den Verlauf von $(\partial v/\partial T)_p$ mit v und T kennt, kann man auch voraussagen, welche von den drei Wirkungen bei bestimmtem p und T

eintreten wird. Die Werte $(\partial v/\partial T)_p$ sind die Richtungen der Tangenten an die Kurven gleichen Druckes in der v, T-Tafel. Man weiß nun aus Versuchen mit den verschiedensten Gasen und überhitzten Dämpfen, daß diese Kurven die allgemeine Form wie in Fig. 45 haben. Darin wird die nach Gl. 5 für den Drosseleffekt maßgebende Größe

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = \frac{\alpha c_p}{A}$$

durch die Strecke OC abgebildet, die von der Tangente im Punkte P der Linie gleichen Druckes $p =$ konst. auf der Abszissenachse abgeschnitten wird. Liegt der Schnittpunkt (C) links vom Ursprung, so ist α positiv (Kühleffekt); liegt er auf der v-Achse rechts von $O\,(C_1)$, so ist α negativ (Wärmeeffekt). Geht die Tangente, wie diejenige in P_0, durch O, so ist man am Übergang vom Kühl- zum Wärmeeffekt, d. h. bei der Nullwirkung, weil dann

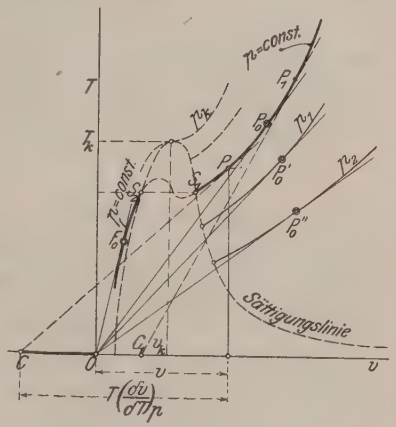


Fig. 45.

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0$$

ist.

Die Berührungspunkte P_0, P_0', P_0'' ... der von O aus an die verschiedenen Linien gleichen Druckes gezogenen Tangenten werden nun ein jeder bei einer anderen Temperatur liegen. Zu einem bestimmten Druck gehört daher eine ganz bestimmte, für jeden Druck verschiedene Temperatur, welche die Grenze zwischen Kühl- und Wärmeeffekt bildet. Und umgekehrt gehört auch zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter, für jede Temperatur verschiedener Druck, bei dem die Nullwirkung eintritt (bei Luft und Sauerstoff für 10° C über 300 at).

Dies bezieht sich alles auf das Gebiet oberhalb der Sättigungslinie. Man kann sich aber die Linien gleichen Druckes auch ins Gebiet der tropfbaren Flüssigkeit verlängert denken (über das Gebiet $S_1 S_2$ der feuchten Dämpfe). Die Koordinaten von $S_2 F_0$ stellen den Zusammenhang des Volumens mit der Temperatur bei dem Drucke p im Flüssigkeitszustand dar. Auch an diese Kurve läßt sich von O aus eine Tangente ziehen, deren Berührungspunkt F_0 die Umkehrtemperatur angibt. Bei höheren Temperaturen als dieser tritt ein Kühleffekt auf, bei tieferen ein Wärmeeffekt (also umgekehrt wie im Gaszustand). Flüssigkeiten mit Temperaturen, die erheblich unter der zu ihrem Druck gehörigen Siedetemperatur liegen, ergeben selbstverständlich einen Wärmeeffekt bei der Drosselung.

Bezieht man demnach das Gebiet der reinen Flüssigkeit in die Betrachtung ein, so kann man aussprechen, daß zu jedem Druck p zwei Temperaturen gehören (die Ordinaten von F_0 und P_0 in Fig. 45), bei denen Nullwirkung eintritt. In dem Temperaturgebiet zwischen diesen Grenztemperaturen hat man stets Kühleffekt, oberhalb und unterhalb Wärmeeffekt.

Eine Abgrenzung des Gesamtgebietes von p und T hinsichtlich des Drosseleffekts ergibt sich deutlicher aus dem Folgenden.

12. Die Grenze zwischen dem Kühleffekt und Wärmeeffekt der Gasdrosselung nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung. Lage der Umkehrzustände (Inversionspunkte) zum kritischen Punkt. Absolutwerte der Umkehrtemperaturen und Umkehrdrücke.

An Stelle der mehr allgemeinen Schlüsse, die sich aus dem schematischen Verlauf der Linien gleichen Druckes im v, T-Diagramm, Fig. 45, auf den Drosseleffekt ziehen ließen, treten bestimmte Aufschlüsse hinsichtlich des Drosseleffektes, sowohl was die Art als was die Größe des Effekts betrifft, wenn man den wahren Verlauf der Linien gleichen Druckes kennt. Im Hinblick auf die Gasverflüssigung durch Drosselung nach dem Lindeschen Verfahren handelt es sich jedoch nicht um ein beschränktes Gebiet in der Nähe der Sättigung (wo übrigens stets ein erheblicher Kühleffekt auftritt), sondern um das ganze Gebiet zwischen dem fast idealen Gaszustand der beständigen Gase (O_2, N_2, H_2, CO, CH_4, Luft) bei gewöhnlicher Temperatur, und ihrer Sättigungsgrenze, die bei sehr tiefen Temperaturen liegt.

Zustandsgleichungen, die in diesem weiten Gebiet den Zusammenhang von p, v, T für diese Körper zahlenmäßig genau wiedergeben, kennen wir nicht. Jedoch ist bekannt, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung das Wesentliche des Zusammenhangs des Gasgebiets mit dem Gebiet in der Nähe der Sättigung richtig zum Ausdruck bringt. Ferner ist bekannt, daß der Verlauf des Kurvensysteme in den Zustandstafeln der verschiedenen Körper ein annähernd ähnlicher ist. Wenn man Druck, Temperatur und Volumen in Bruchteilen des kritischen Druckes p_k, der kritischen Temperatur T_k und des kritischen Volumens v_k in einem räumlichen Koordinatensystem aufträgt, so erhält man für die verschiedenen luftartigen Körper wesentlich die gleiche Zustandsfläche. Daraus folgt, daß die Kurvensysteme der v, T-Tafel oder der p, v- oder p, T-Tafel für die verschiedenen Körper zusammenfallen, wenn man Volumina und Temperaturen nicht mit ihren wahren Beträgen, sondern als Bruchteile ihrer jeweiligen kritischen Werte aufträgt. Dieses „Gesetz der korrespondierenden Zustände“ ist von van der Waals mit Hilfe seiner Zustandsgleichung gefunden worden (Abschn. 15), jedoch von ihrer Gültigkeit unabhängig; aber es ist nur für gewisse Gruppen von Körpern mit guter Annäherung gültig und liefert keineswegs für alle Körper quantitativ richtige Ergebnisse. Setzen wir aber voraus, daß wir Körper vergleichen wollen, für die das Korrespondenzgesetz annähernd richtig ist, so können wir die van der Waalssche Gleichung in ihrer reduzierten Form für unseren Fall, d. h. zur Ermittlung des Drosseleffekts, benützen. Wir gewinnen dadurch einen Überblick über die ganze Gruppe, nicht nur über einen einzelnen Körper.

Die Gleichung von van der Waals in ihrer reduzierten Form lautet nach Abschn. 15

$$\left(\vartheta + \frac{3}{\vartheta^2}\right)\cdot(3\vartheta - 1) = 8\tau \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1),$$

worin

$\mathfrak{p}$ = der reduzierte, d. h. mit dem kritischen Druck dividierte Druck,
$\mathfrak{v}$ = das reduzierte Volumen,
$\mathfrak{t}$ = die reduzierte Temperatur ist.

Das aus Gl. 1 folgende Isobarensystem der v, T-Tafel hat die Gestalt von Tafel II, die maßstäblich gezeichnet ist. Sie stimmt überein mit dem in Fig. 45 angenommenen allgemeinen Verlauf der Kurven gleichen Druckes.

Die Umkehrpunkte des Drosseleffekts sind nun nach Gl. 11 durch die Bedingung bestimmt

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_p = \frac{T}{v}.$$

Setzt man hierin $v = \mathfrak{v} \cdot v_k$, $T = \mathfrak{t} \cdot T_k$, so wird auch

$$\left(\frac{d\mathfrak{t}}{d\mathfrak{v}}\right)_{\mathfrak{p}} = \frac{\mathfrak{t}}{\mathfrak{v}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

und für die reduzierte Zustandstafel II gilt daher genau dasselbe hinsichtlich der Lage der Umkehrpunkte wie für Fig. 45.

Aus Gl. 1 folgt nun durch Ableitung nach $\mathfrak{v}$ bei konstantem $\mathfrak{p}$

$$\left(\frac{d\mathfrak{t}}{d\mathfrak{v}}\right)_{\mathfrak{p}} = \frac{3}{8}\mathfrak{p} - \frac{9}{8\mathfrak{v}^2} + \frac{6}{8\mathfrak{v}^3},$$

also mit Gl. 2

$$\mathfrak{t} = \frac{3}{8}\mathfrak{p}\mathfrak{v} - \frac{9}{8\mathfrak{v}} + \frac{6}{8\mathfrak{v}^2}.$$

Andererseits ist nach Gl. 1

$$\mathfrak{t} = \frac{3}{8}\mathfrak{p}\mathfrak{v} + \frac{9}{8\mathfrak{v}} - \frac{3}{8\mathfrak{v}^2} - \frac{1}{8}\mathfrak{p}.$$

Durch Gleichsetzen der letzten beiden Werte für $\mathfrak{t}$ folgt

$$\mathfrak{p} = \frac{18}{\mathfrak{v}_0} - \frac{9}{\mathfrak{v}_0^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Die Auflösung dieser Gleichung 2. Grades ergibt den Wert $\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0$ des Umkehrpunktes der Isobare $\mathfrak{p}$ = konst.

$$\mathfrak{v}_0 = \frac{1}{1 \mp \sqrt{1 - \frac{1}{9}\mathfrak{p}}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Die reduzierte Temperatur $\mathfrak{t} = \mathfrak{t}_0$ des Umkehrpunktes folgt aus einer der obigen Gleichungen für $\mathfrak{t}$ durch Einsetzen des Wertes von $\mathfrak{v}$ nach Gl. 14. Die Ausrechnung ergibt

$$\mathfrak{t}_0 = \frac{15}{4} - \frac{1}{12}\mathfrak{p} \mp \sqrt{9 - \mathfrak{p}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

oder

$$\mathfrak{p}_0 = 24\sqrt{3\,\mathfrak{t}} - 12\mathfrak{t} - 27 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5a)$$

Aus den Gleichungen 4 und 5 kann man nun für jede Isobare, d. h. für jeden Druck, die Koordinaten $\mathfrak{v}_0$ und $\mathfrak{t}_0$ der Umkehrpunkte berechnen. Das untere Vorzeichen gilt für den gasartigen, das obere für den flüssigen Zustand.

Reelle Werte der Umkehrtemperatur und des Volumens ergeben sich nach Gl. 4 und 5 nur für $\mathfrak{p} < 9$. An Linien gleichen Druckes in Fig. 45, deren Druck höher als der neunfache kritische Druck ist, gibt es somit keine Tangenten aus dem Ursprung. Für den Grenzdruck $\mathfrak{p} = 9$ wird

$$\mathfrak{v}_0 = 1, \quad \mathfrak{t}_0 = 3.$$

Für niedrigere Drücke als $9p_k$ wird $\mathfrak{v}_0$ im Gasgebiet nach Gl. 4 größer als 1 und t_0 nach Gl. 5 größer als 3. Die Temperatur der Umkehrpunkte ist also auf alle Fälle, d. h. bei allen überhaupt möglichen Drücken, höher als $3T_k$. Bei tieferen Temperaturen als $3T_k$ tritt im Gasgebiet unter allen Umständen ein Kühleffekt ein, bei höheren kann sich ein Wärmeeffekt zeigen[1]). (In der schematischen Fig. 45 liegen daher die Punkte P_0, P_0' ... verhältnismäßig viel zu tief.)

Beispiel. Für **Luft** ist $p = 40{,}4$ at, $t_k = -140°$, $T_k = 133$ abs. Die absolute Grenze des Wärmeeffekts liegt also bei $9 \cdot 40{,}4 = 363{,}6$ at Druck und bei $3 \cdot 133 = 399°$ abs. $= +126°$ C. Bei niedrigerem Druck, z. B. 5 at, ist nach Gl. 5 noch ein Kühleffekt vorhanden bis $t_0 = 6{,}72$, $T_0 = 6{,}72 \cdot 133 = 895°$ abs. $= 622°$ C.

Für atmosphärische Temperatur, etwa $+10°$, also $t_0 = 283/133 = 2{,}12$ beginnt der Wärmeeffekt nach Gl. 5a erst bei $\mathfrak{p} = 8{,}0$, $p = 8 \cdot 40{,}4 = 323{,}2$ at, in guter Übereinstimmung mit dem durch Extrapolation aus den Münchener Drosselversuchen gewonnenen Wert 311 at.

Fast gleich liegen die Verhältnisse für Kohlenoxydgas.

Die Inversionsdrücke und Temperaturen der wirklichen Gase unterscheiden sich mehr oder weniger von den van der Waalsschen Werten. Aus einer größeren Zahl von Versuchen verschiedener Forscher hat Jakob abgeleitet[2]), daß sich für eine Reihe von Gasen (CO_2, O_2, N_2, Luft, H_2, C_2H_4, $C_4H_{10}O$) die gemeinsame Beziehung aufstellen läßt

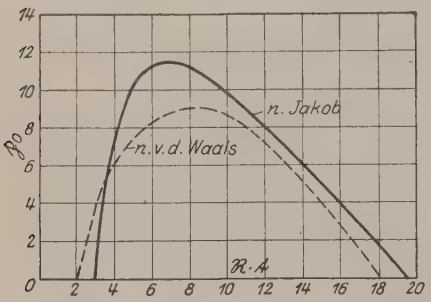


Fig. 45a.

$$\mathfrak{p}_0 = 23{,}37 - 1{,}174\,\mathfrak{R}\mathfrak{t} - \frac{178{,}6}{\mathfrak{R}^2\mathfrak{t}^2}, \quad (6)$$

worin

$$\mathfrak{R} = \frac{RT_k}{p_k v_k}\,^*) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Die hieraus sich ergebenden Werte $\mathfrak{p}_0$ sind in Fig. 45a (nach Jakob) als Ordinaten zu den Werten von $\mathfrak{R}\mathfrak{t}$ als Abszissen aufgetragen.

Für die van der Waalssche Gleichung ist $\mathfrak{R} = 8/3$, während nach Jakob für die wirklichen Gase

	O_2	N_2	Luft	H_2	CO_2	C_2H_4
$\mathfrak{R} =$	3,42	3,42	3,42	3,27	3,53	3,42

ist. Für Luft wird mit $p_k = 38{,}5$, $T_k = 132{,}5$ aus Gl. 6

$$p_0 = 899{,}7 - 1{,}167\,T - 1102\,\frac{10^4}{T^2} \quad \ldots\ldots \quad (6a)$$

---

[1]) Weiteres über die Frage unter Berücksichtigung der Abweichungen von der van der Waalsschen Gleichung vgl. L. Schames, Phys. Zeitschr. 1917, S. 30, M. Jakob, Forsch.-Arb. 202 und Noell, Dissert. München 1914.

[2]) Physikal. Zeitschr. 1921, S. 65—69, M. Jakob, Die Inversionskurve des differentialen Thomson-Joule-Effekts der Gase.

*) In Abschn. 15a mit s bezeichnet.

In Fig. 45a sind auch die van der Waalsschen Werte nach der obigen Gl. 5a eingetragen. Die Abweichungen sind in den verschiedenen Zustandsgebieten verschieden groß, aber dem allgemeinen Charakter nach gibt die van der Waalssche Gleichung ein zutreffendes Bild der Verhältnisse.

13. Werte des Drosselungskoeffizienten α aus der van der Waalsschen Gleichung.

Nach Abschn. 11 ist bei der Drosselung

$$\frac{dT}{dp} = \alpha = A\,\frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Der Wert dieses Ausdrucks und seine Veränderlichkeit mit Druck und Temperatur hängt hauptsächlich von dem des Zählers ab. c_p kann, jedenfalls in weiterer Entfernung von der Sättigung, als bekannt angesehen werden. Seine Veränderlichkeit mit Temperatur und Druck beeinflußt α selbst in der Nähe der Sättigung erst in zweiter Linie.

Den Wert des Zählers bestimmen wir im folgenden auf Grund der van der Waalsschen Gleichung in ihrer reduzierten Form

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Wir führen in Gl. 1 zunächst die reduzierten Werte ein

$$v = \mathfrak{v} \cdot v_k; \quad T = \mathfrak{t} \cdot T_k; \quad p = \mathfrak{p} \cdot p_k$$

und erhalten

$$\frac{d\mathfrak{t}}{d\mathfrak{p}} = A\,\frac{p_k v_k}{T_k}\,\frac{\mathfrak{t} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_p - \mathfrak{v}}{c_p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Nach der van der Waalsschen Gleichung ist

$$\frac{p_k \cdot v_k}{T_k} = \frac{3}{8} R, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

daher wird

$$\frac{d\mathfrak{t}}{d\mathfrak{p}} = \frac{3}{8}\,\frac{AR}{c_p} \cdot \left[\mathfrak{t} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_p - \mathfrak{v}\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

oder

$$\frac{dT}{dp} = \frac{3}{8}\,\frac{AR}{c_p} \cdot \frac{T_k}{p_k} \cdot \left[\mathfrak{t} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_p - \mathfrak{v}\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Es handelt sich jetzt um Ermittlung des Klammerausdrucks. Aus der reduzierten Zustandsgleichung folgt durch Ableitung nach $\mathfrak{v}$ bei konstantem $\mathfrak{p}$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{t}}{\partial \mathfrak{v}}\right)_p = \frac{3}{8}\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right) - \frac{6}{8\,\mathfrak{v}^3}(3\mathfrak{v} - 1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

oder mit Gl. 6 und 2

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial \mathfrak{t}}\right)_p = \frac{1}{3} \cdot \frac{3\mathfrak{v} - 1}{\mathfrak{t} - \frac{1}{4}\,\frac{(3\mathfrak{v} - 1)^2}{\mathfrak{v}^3}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Mit diesem Ausdruck wird mit Gl. 5

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8}\frac{AR}{c_p}\frac{T_k}{p_k}\cdot\frac{t-\frac{3}{4}\left(3-\frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2}{t-\frac{1}{4}\cdot\frac{\left(3-\frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2}{\mathfrak{v}}} \quad \ldots\ldots\ldots (9)$$

Setzt man hierin

$$\frac{AR}{c_p} = \frac{AR}{c_{p0}}\cdot\frac{c_{p0}}{c_p} = \frac{k_0-1}{k_0}\cdot\frac{c_{p0}}{c_p} \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

und für c_{p0}/c_p den reziproken Wert des Ausdrucks Gl. 10, Abschn. 6, so erhält man

$$\alpha = -\frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8}\frac{k_0-1}{k_0}\cdot\frac{T_k}{p_k}\cdot\frac{t-\frac{3}{4}\left(3-\frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2}{t-\frac{1}{4k_0\mathfrak{v}}\left(3-\frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2} \quad \ldots\ldots (11)$$

und

$$\alpha' = \frac{dt}{d\mathfrak{p}} = -\frac{1}{8}\frac{k_0-1}{k_0}\cdot\frac{t-\frac{3}{4}\left(3-\frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2}{t-\frac{1}{4k_0\mathfrak{v}}\left(3-\frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2} \quad \ldots\ldots\ldots (12)$$

Diese Ausdrücke gelten für den ganzen Gültigkeitsbereich der van der Waalsschen Gleichung, also vom Gaszustand bis zur Sättigungsgrenze.

Man erkennt, daß α nicht eine bloße Funktion der reduzierten Werte $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{t}$ von p, v, T ist, sondern auch von der absoluten Temperaturhöhe abhängt, die in k_0 enthalten ist, sowie von dem besonderen Verhältnis T_k/p_k, das ebenso wie k_0 von der Natur des Gases abhängt. Verschiedene Gase besitzen demnach bei gleichen reduzierten Zuständen verschiedene Drosselungskoeffizienten.

Beispiel. 1. Für Luft, mit $p_k = 40{,}4$, $T_k = 133^0$ abs., ist der Drosselkoeffizient bei einem Druck von ca. 6 at abs. und einer Temperatur von 8^0 C zu berechnen.

Es ist

$$\mathfrak{p} = 6/40{,}4 = 0{,}1483, \quad \mathfrak{t} = 281/133 = 2{,}11.$$

$\mathfrak{v}$ erhält man aus

$$\left(\mathfrak{p}+\frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\,\mathfrak{v}-1) = 8\,\mathfrak{t}.$$

Sehr angenähert wird, für große Werte von $\mathfrak{v}$

$$3\mathfrak{v}-1 = \frac{8\,\mathfrak{t}}{\mathfrak{p}},$$

also

$$\mathfrak{v} = 37{,}9.$$

Für $\mathfrak{v} = 38$, $\mathfrak{t} = 2{,}11$ wird genau

$$\mathfrak{p} = \frac{8\cdot 2{,}11}{114-1} - \frac{3}{38^2} = 0{,}1492 - 0{,}0021 = 0{,}1471,$$

also $p = 5{,}95$. Nun wird mit $k = 1{,}4$

$$\alpha = -\frac{1}{8}\cdot\frac{0{,}4}{1{,}4}\cdot\frac{133}{40{,}4}\cdot\frac{2{,}11 - 0{,}75\cdot(3-0{,}0264)^2}{2{,}11 - 0{,}25\cdot(3-0{,}0264)^2\cdot 0{,}0264/1{,}4} = 0{,}258.$$

Thomson und Joule fanden aus Versuchen unter gleichem p und T $\alpha = 0{,}254$ (Mittel aus 5 Versuchen)[1]) in bester Übereinstimmung mit unserer Rechnung.

2. Beispiel. Wie groß ist unter gleichem Druck und gleicher Temperatur wie in Beispiel 1 der Drosselkoeffizient für Sauerstoff? $p_k = 52{,}5$, $t_k = -118$, $T_k = 155^0$ abs.

Es wird $\mathfrak{p} = 6/52{,}5 = 0{,}1142$, $\mathfrak{t} = 281/155 = 1{,}812$, daher $3\mathfrak{v} - 1 \simeq 8$, $1{,}812/0{,}1142 = 127$ $\mathfrak{v} \simeq 42{,}33$. Für $\mathfrak{v} = 42$ wird genau mit $\mathfrak{t} = 1{,}812$

$$\mathfrak{p} = \frac{8 \cdot 1{,}812}{126 - 1} - \frac{3}{42^2} = \mathbf{0{,}1144}, \quad p = 6{,}01 \text{ at},$$

daher, mit $k = 1{,}40$, aus Gl. 11

$$\alpha = \mathbf{0{,}288}.$$

In München wurde gemessen bei $6{,}55^0$ und 6,1 at $\alpha = 0{,}306$ nach $1/T^2$ auf 0^0 reduziert, also in Wirklichkeit $0{,}306 \cdot \left(\frac{273}{279{,}55}\right)^2 = \mathbf{0{,}298}$.

3. Beispiel. Wie groß wird α für Luft bei gleichem Druck wie in Beispiel 1, aber bei 100^0 C?

Mit $\mathfrak{p} = 0{,}1471$, $\mathfrak{t} = 373/133 = 2{,}802$ wird annähernd

$$3\mathfrak{v} - 1 = 8 \cdot 2{,}802/0{,}1471 = 152{,}5$$

$$\mathfrak{v} \simeq 51{,}2.$$

Der genaue Wert von $\mathfrak{t}$, der zu $\mathfrak{v} = \mathbf{51}$ gehört, ist

$$\mathfrak{t} = \frac{1}{8} \cdot \left(0{,}1471 + \frac{3}{(51)^2}\right) \cdot (3 \cdot 51 - 1) = 2{,}82,$$

entsprechend $T = 375$, $t = 102^0$.

Nun wird ferner (bei 100^0) k kleiner als in Beisp. 1. Nach Bd. I, Abschn. 12 ist

$$k = 1 + \frac{1{,}985}{4{,}9 + 0{,}001\,06\,t},$$

mit $t = 102$

$$k = 1{,}396.$$

Damit wird (für $\mathfrak{v} = 51$) aus Gl. 11

$$\alpha = \mathbf{0{,}1618}.$$

Nach Thomson und Joule sollten sich bei gleichem Druck die Werte von α wie die Quadrate der absoluten Temperaturen verhalten. Wird also für 8^0 $\alpha = 0{,}260$ gesetzt, so müßte für 102^0 sein

$$\alpha = 0{,}260 \cdot \left(\frac{281}{375}\right)^2 = 0{,}146,$$

während unsere Rechnung eine etwas geringere Abnahme, bis 0,162, ergibt. Die Originalwerte von Thomson und Joule zeigen bei höheren Temperaturen eine nicht unbedeutende Streuung. So wurde z. B. gefunden bei

$89{,}9^0$	0,129
$90{,}35^0$	0,180
$92{,}5^0$	0,159
$92{,}6^0$	0,132.

Die Abweichung zwischen unserem berechneten und den Thomson-Jouleschen Werten liegen wohl innerhalb der Fehlergrenzen der sehr schwierigen Versuche.

[1]) Vogel, Dissert. München 1910.

14. Graphische Übersicht über die Werte des Drosselkoeffizienten α in verschiedenen Körperzuständen und für verschiedene Körper, Vergleiche mit den Versuchen. Die Drosseltafeln.

Nur durch die graphische Darstellung läßt sich eine Übersicht über die mannigfaltigen Veränderungen gewinnen, denen der Drosselkoeffizient α unterworfen ist. Nach Gl. 16 des vorigen Abschnittes ist

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = -\frac{1}{8}\,\frac{k_0 - 1}{k_0}\cdot\frac{T_k}{p_k}\,\frac{t - \frac{3}{4}\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2}{t - \frac{1}{4k_0\mathfrak{v}}\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2} \quad \ldots\ldots (1)$$

und für reduzierte Werte von Druck und Temperatur

$$\alpha' = \frac{dt}{d\mathfrak{p}} = -\frac{1}{8}\,\frac{k_0 - 1}{k_0}\cdot\frac{t - \frac{3}{4}\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2}{t - \frac{1}{4k_0\mathfrak{v}}\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2} \quad \ldots\ldots (1a)$$

Aus Gl. 1 geht hervor, daß α für gleiche reduzierte Körperzustände (sog. korrespondierende Zustände) bei verschiedenen Körpern auch verschiedene Werte besitzt, weil das Verhältnis T_k/p_k verschieden ist.

Aus Gl. 1a ist aber ersichtlich, daß in korrespondierenden Zuständen die verschiedenen Körper **gleiche** auf reduzierte Werte des Druckes und der Temperatur bezogene Drosselkoeffizienten α' besitzen. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß k_0 für verschiedene Körper in korrespondierenden Zuständen gleich sei. Dies trifft im allgemeinen nur annähernd zu, da k_0 von der absoluten Höhe der Temperatur abhängt. Sieht man von diesem Umstand ab und führt für k_0 Mittelwerte ein, z. B. $k_0 = 1{,}4$ für zweiatomige Gase bei gewöhnlichen Temperaturen, so ist in Gl. 1a der Wert

$$\frac{t - \frac{3}{4}\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2}{t - \frac{1}{4k_0\mathfrak{v}}\left(3 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right)^2} = \beta \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

nur von den reduzierten Größen t und $\mathfrak{v}$ abhängig und für verschiedene Körper in korrespondierenden Zuständen gleich.

Man hat dann

$$\alpha' = -\frac{1}{8}\,\frac{k_0 - 1}{k_0}\cdot\beta \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

$$\alpha = -\frac{1}{8}\,\frac{k_0 - 1}{k_0}\cdot\frac{T_k}{p_k}\cdot\beta \quad \ldots\ldots\ldots (3a)$$

Die Werte von β gelten also für verschiedene Körper und stellen bis auf einen von der Natur des Körpers abhängigen unveränderlichen Faktor auch die Werte von α dar.

In Fig. 46 sind nun nach Gl. 2 diese Werte β als Ordinaten zu den reduzierten Dichten $1/\mathfrak{v}$ als Abszissen aufgetragen. Auf den Kurven sind die reduzierten Temperaturen jeweils unveränderlich, z. B. $t = 1$, 1,5, 2 usw. Der Verlauf dieser Kurven zeigt also die Veränderung des Drosselkoeffizienten bei unveränderlicher Temperatur, aber zunehmender Dichte. Man erkennt, daß bei reduzierten Temperaturen $t > 2$ die Drosselkoeffizienten mit zunehmender Dichte abnehmen. Dagegen nehmen diese Koeffizienten bei tieferen red. Temperaturen als $t = 2$ mit zunehmender Dichte zunächst zu, um erst nach Erreichung eines Größtwertes von einer gewissen Dichte an

abzunehmen. Der Anstieg ist um so steiler, je tiefer die red. Temperatur ist; bei um so größerer Dichte liegt auch ihr Größtwert.

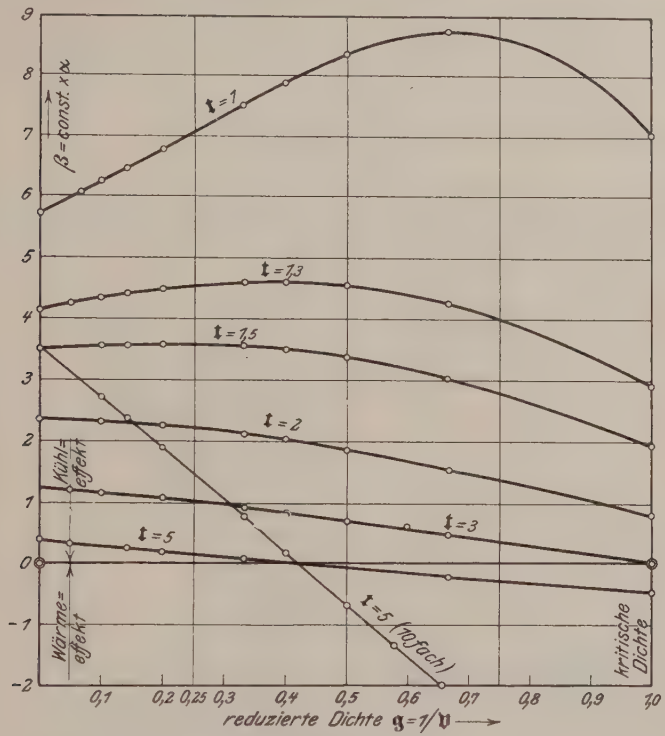


Fig. 46.

Den Durchgang durch den Nullwert zeigt die Kurve $t = 5$, die in zehnfach größerem Maßstab eingetragen ist. Die Abnahme ist hier fast genau proportional der Zunahme der Dichte.

Mit der Dichte steigt bei gleicher Temperatur auch der Druck, daher gibt Fig 46 auch ein ungefähres Bild für die Abhängigkeit der Drosselkoeffizienten vom Druck bei gleicher Temperatur. Ein genaueres Bild dieser Abhängigkeit zeigt Fig. 47, in der die Werte β als Ordinaten zu den reduzierten Drücken als Abszissen aufgetragen sind. Die Figur ist entstanden durch Übertragung der β-Werte aus Fig. 46, indem als Abszissen in Fig. 47 die den jeweiligen Abszissen $1/\upsilon$ (und zugehörigen t) der Fig. 46 nach der van der Waals-schen Gleichung entsprechenden red. Drücke

$$\mathfrak{p} = \frac{8\,t}{3\,\upsilon - 1} - \frac{3}{\upsilon^2}$$

aufgetragen wurden.

Bei red. Temperaturen $t > 2$ nimmt vom Gaszustand aus (ganz links) der Drosselkoeffizient mit zunehmendem Drucke bei gleicher Temperatur ab, bis er bei einem gewissen (nach Abschn. 11 bestimmten) Drucke Null wird. Bei noch höheren Drücken treten die Kurven auf die untere Seite der Abszissenachse, es tritt ein Wärmeeffekt auf.

Bei tieferen red. Temperaturen als $t =$ rd. 2 nimmt dagegen β (und α) mit wachsendem Druck zunächst zu, um bei einem gewissen Druck (bei tiefe-

ren Temperaturen in der Nähe des kritischen Druckes, $p = 1$) einen Größtwert zu erreichen. Erst von da an nimmt der Drosselkoeffizient mit zunehmendem Drucke ab.

In Fig. 47 sind auch die Werte der Münchener Versuche mit Luft und Sauerstoff eingetragen. Diese Versuche sind bei Temperaturen zwischen 6° und 10° C durchgeführt. Luft von 10° hat die reduzierte Temperatur

$$t_{Luft} = 283/133 = 2{,}124\,,$$

Sauerstoff von 7° die red. Temperatur

$$t_{O_2} = 280/154{,}2 = 1{,}812\,.$$

Hierfür sind die berechneten Kurven, die zum Vergleich mit den Versuchswerten dienen, eingetragen. Die Versuchswerte selbst wurden auf

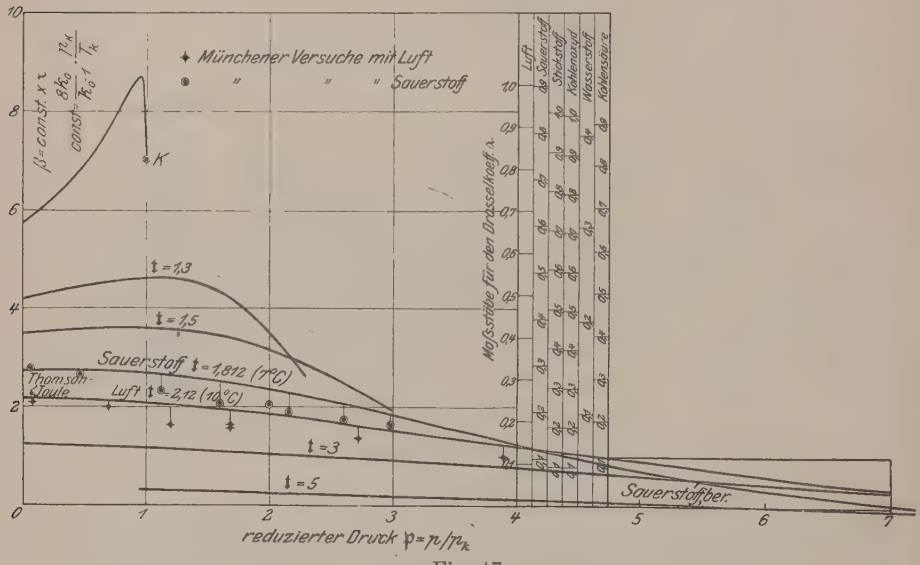


Fig. 47.

10° bzw. 7° zurückgerechnet und bei ihren reduzierten Drücken in Fig. 47 eingetragen ($k_0 = 1{,}4$). Man erkennt, daß für kleine red. Drücke und bis $p =$ rd. 0,5 die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung so gut wie vollständig ist. Darüber hinaus sind die berechneten Werte etwas größer. Die Art und Größenordnung der Änderungen von α mit dem Druck stimmt aber bis zu den höchsten Drücken überein.

Der Verlauf der berechneten β-Kurven besonders bei tieferen Temperaturen zeigt deutlich, daß die Abnahme der Drosselkoeffizienten im allgemeinen nicht proportional mit der Zunahme des Druckes ist. Die von Vogel für die Münchener Versuche gewählte Formel gilt daher wohl nur für das untersuchte Temperaturgebiet und wird bei Temperaturen unter $t = 2$ ungültig.

Die Abweichung der Versuchs- und Rechnungswerte bei sehr hohen Drücken kann folgende Ursachen haben: eine systematische Abweichung der van der Waalsschen Zustandsgleichung bei sehr großen Dichten, Abweichungen der Stoffe vom Gesetze der korrespondierenden Zustände; möglicherweise auch Abweichungen der Versuchswerte von den wahren Werten wegen der sehr geringen Kühleffekte bei den hohen Drücken. Immerhin ist es sehr bemerkenswert, daß sich mittels der van der Waalsschen Gleichung die Drossel-

koeffizienten in bestimmten Gebieten sogar zahlenmäßig genau vorausberechnen lassen und daß die Rechnung auch die bisher nachgewiesene Abhängigkeit vom Druck bestätigt.

Die Zunahme von α mit dem Druck kann aus den Münchener Versuchen deshalb nicht hervorgehen, weil sie nach Fig. 46 erst bei tieferen Kältegraden eintritt.

Abhängigkeit der Drosselkoeffizienten von der Temperatur bei gleichem Druck.

In Fig. 48 sind die Drosselkoeffizienten α (bzw. β) als Ordinaten zu den red. Temperaturen als Abszissen aufgetragen. Die Figur ist entstanden, indem aus Fig. 46 die zu gleichen Abszissen gehörigen Werte von β in Fig. 48 zu den entsprechenden Temperaturen als Ordinaten aufgetragen wurden.

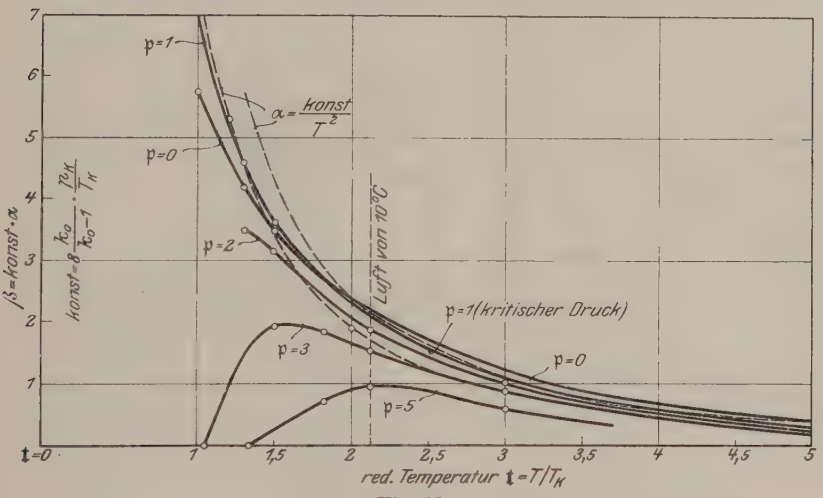


Fig. 48.

Man erkennt aus Fig. 48, daß bei red. Drücken $\mathfrak{p} < 2$ (oberes Kurvenbündel) die Drosselkoeffizienten in dem ganzen Gebiet zwischen der kritischen Temperatur ($t = 1$) und der red. Temperatur $t = 5$ mit wachsender Temperatur stark abnehmen und zwar nach einer ungefähr übereinstimmenden Gesetzmäßigkeit. Die gestrichelten Kurven würden sich nach der von Thomson und Joule angegebenen Formel

$$\alpha \quad \frac{\text{konst.}}{T^2}$$

ergeben, wobei α proportional mit dem Quadrat der absoluten Temperatur abnimmt. Es zeigt sich also auch hier eine kaum erwartete Übereinstimmung der Versuche mit den Ergebnissen der Rechnung auf Grund der van der Waalsschen Gleichung.

Jedoch zeigt Fig. 48, daß diese annähernd quadratische Abnahme bei höheren Drücken als $\mathfrak{p} = 2$ nur noch für höhere red. Temperaturen als $t =$ rd. 2 bis 3 Gültigkeit behält. Für $\mathfrak{p} = 3$ würde dieses Gesetz bei red. Temperaturen unter $t = 2$ viel zu hohe Werte von α ergeben. Unterhalb $t = 1{,}5$ nimmt α bei diesem Druck mit abnehmender Temperatur überhaupt nicht mehr zu, sondern sehr rasch ab. Für $\mathfrak{p} = 5$ liegt der Größtwert von α schon bei rd. $t = 2{,}1$.

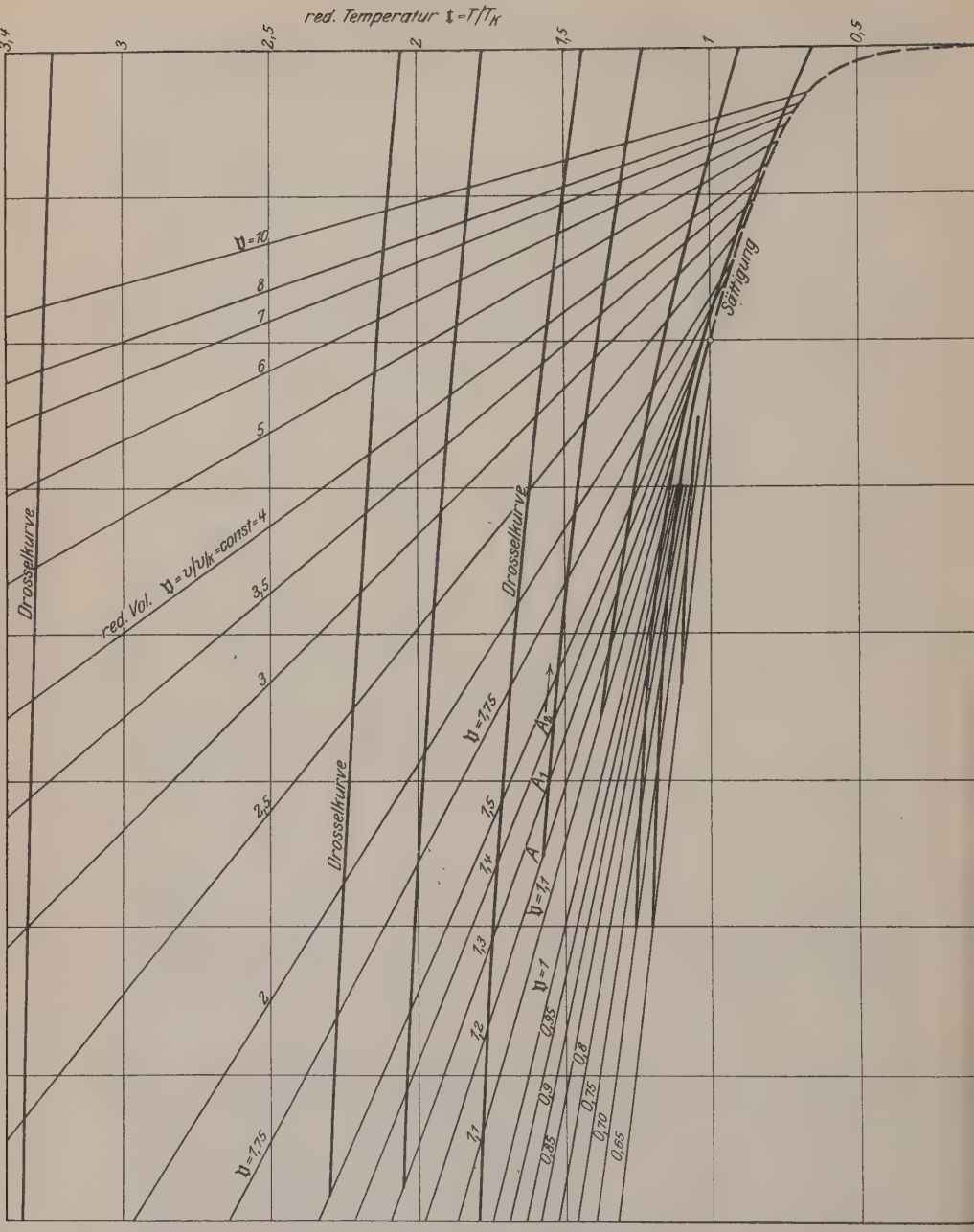

red. Temperatur $t = T/T_K$
3,4
3
2,5
2
1,5
1
0,5
$\upsilon = 10$
8
7
6
5
3,5
3
2,5
2
$\upsilon = 1,75$
red. Vol. $\upsilon = v/v_K = const = 4$
Drosselkurve
Drosselkurve
Drosselkurve
Sättigung
$\upsilon = 1,75$
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
A
A_1
A_2
$\upsilon = 1,1$
$\upsilon = 1$
0,85
0,9
0,85
0,8
0,75
0,70
0,65

Fig. 49.

Beide Gesetzmäßigkeiten, sowohl diejenige von Thomson-Joule für die Temperaturabhängigkeit, als diejenige von Vogel (Münchener Versuche) für die Druckabhängigkeit des Drosselkoeffizienten sind daher auf bestimmte Teilgebiete beschränkt und dürfen nicht beliebig weit extrapoliert werden. Besonders bei sehr hohen Drücken und gleichzeitigen niederen Temperaturen können sie kaum Verwendung finden (vgl. Abschn. 11).

Die Drosseltafeln.

Will man für beliebig große Druckunterschiede die Temperaturänderung durch Drosselung bestimmen, so müßte man in Gl. 1a die Dichte $1/\mathfrak{v}$ nach der van der Waalsschen Gleichung durch $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{t}$ ausdrücken und die so entstehende Differentialgleichung integrieren. An Stelle dieser sehr umständlichen, wahrscheinlich unlösbaren Rechnung läßt sich in folgender Weise eine graphische Lösung finden. In Fig. 49 ist das $\mathfrak{p}, \mathfrak{t}$-Diagramm nach der van der Waalsschen Gleichung aufgetragen. Die schrägen Geraden sind Linien gleichen red. Volumens, $\mathfrak{v} = \text{konst.}$ Würde nun bei der Drosselung von irgendeinem Zustand aus (z. B. A mit $\mathfrak{v} = 1{,}2$, $t = 1{,}57$) die Temperatur nicht fallen, so wäre die Drosselkurve eine von A nach rechts verlaufende wagerechte Gerade. In Wirklichkeit fällt die Temperatur (wenn der Punkt A nicht in dem weit abliegenden Gebiet der Wärmeeffekte liegt), jedoch immerhin ziemlich langsam. Die Drossellinie wird daher eine ziemlich flache, nach rechts abfallende Kurve. Ihre Richtung in irgendeinem Punkte wird durch Gl. 1a angegeben. In Fig. 49 wurden nun die Drosselkurven streckenweise mit Hilfe ihrer Tangentenrichtungen gezeichnet, Strecke AA_1 mit der Richtung bei A, Strecke A_1A_2 mit der Richtung bei A_1 usw. Auf diesem Wege wurden sämtliche in Fig. 49 enthaltene Drosselkurven eingerechnet. Man kann nun die Abkühlungen bei der Drosselung als reduzierte Temperaturen aus der Figur abgreifen, falls der Anfangszustand auf einer Drosselkurve liegt. Ist dies nicht der Fall, so muß eine solche Kurve interpoliert werden.

Anschaulicher und besonders in der Nähe des kritischen Punktes viel klarer werden die Verhältnisse im $\mathfrak{t}, \mathfrak{v}$-Diagramm. Tafel II enthält ein solches Diagramm, dessen Kurven durch Übertragung aus Fig. 49 gewonnen wurden. Tafel II findet sich in Abschn. 72 erläutert und angewandt.

14a. Drosselungsabkühlung und spezifische Wärme.

Bei der Drosselung eines beliebigen Gases vom Druck p_1 auf den Druck p_2 entstehe eine Abkühlung um Δ_1 Grade, wenn die Anfangstemperatur T_1 ist. Drosselt man zwischen den gleichen Drücken, jedoch ausgehend von einer höheren Anfangstemperatur T_2, so entsteht eine andere Abkühlung Δ_2. Es frägt sich, in welchem Zusammenhang die Werte Δ_1 und Δ_2 stehen.

Im Wärmediagramm Fig. 50 werden die beiden Drosselungsvorgänge durch die Kurven A_1B_1 und A_2B_2 dargestellt, die von der Linie des konstanten Druckes p_1 ausgehen und auf der Linie des konstanten Druckes p_2 endigen[1]). Bei der Drosselung bleibt nun der Wärmeinhalt i unverändert. Daher sind die unter A_0A_1 und B_0B_1 liegenden Wärmeflächen gleich groß, ebenso die unter A_0A_2 und B_0B_2 liegenden Flächen bis zur Abszissenachse. (Die Zustände konstanten Wärmeinhalts i_0, von denen aus man die Wärmeinhalte i_1

[1]) Über den Verlauf solcher Kurven z. B. bei überhitztem Wasserdampf vgl. die Entropietafel Bd. I, Kurven $i = \text{konst.}$

und i_2 zu rechnen hat, liegen auf einer Drosselkurve durch A_0.) Aus der Gleichheit der beiden Flächenpaare folgt nun unmittelbar, daß auch die unter $A_1 A_2$ und $B_1 B_2$ liegenden Flächenstreifen unter sich gleich sind. Die Fläche unter $A_1 A_2$ ist die Wärmemenge, die dem Gas bei dem konstanten Druck p_1 zuzuführen ist, um seine Temperatur von T_1 auf T_2 zu erhöhen, also wenn $(c_{p1})_m$ die mittlere spezifische Wärme bei diesem Druck in dem Temperaturgebiet zwischen T_1 und T_2 ist, gleich $(c_{p1})_m \cdot (T_2 - T_1)$. In gleicher Weise ist die Fläche unter $B_1 B_2$, da von B_1 bis B_2 die Temperatur von $T_1 - \Delta_1$ auf $T_2 - \Delta_2$ wächst, gleich $(c_{p2})_m \cdot [T_2 - \Delta_2 - (T_1 - \Delta_1)]$. Daher gilt

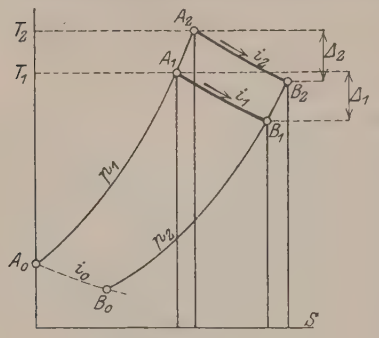


Fig. 50.

$$(c_{p1})_m (T_2 - T_1) = (c_{p2})_m \cdot (T_2 - \Delta_2 - T_1 + \Delta_1).$$

Hieraus folgt

$$\frac{(c_{p1})_m}{(c_{p2})_m} = 1 - \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{T_2 - T_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Diese Beziehung gilt genau für beliebig große Abkühlungen, Drücke und Temperaturen. Für unbeschränkt kleinen Temperaturunterschied $T_2 - T_1 = dT$ und den zugehörigen unbeschränkt kleinen Unterschied $d\Delta = \Delta_2 - \Delta_1$ der beiden endlichen Abkühlungen Δ_2 und Δ_1 wird mit c_{p1} und c_{p2} als wahren spezifischen Wärmen

$$\frac{c_{p1}}{c_{p2}} = 1 - \frac{d\Delta}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Aus dieser Gleichung, die zuerst von C. v. Linde gefunden worden ist, geht hervor, daß die spezifische Wärme bei dem höheren Druck p_1 größer ist, als bei dem niedrigeren Druck p_2, falls die Drosselungsabkühlung zwischen diesen Drücken bei höherer Anfangstemperatur geringer ist als bei tieferer, da alsdann $\Delta_2 - \Delta_1$ bzw. $d\Delta$ negativ und daher die rechte Seite von Gl. 1 und 2 positiv wird. Die Beobachtungen haben gezeigt, daß das letztere der Fall ist, so daß also die spezifische Wärme hei hohem Druck größer ist als bei niedrigem Druck[1]).

Nimmt man für Δ etwa die von Joule und Thomson angegebene Gesetzmäßigkeit an, so läßt sich aus Gl. 2 leicht eine Formel für die spezifische Wärme herleiten. Da jedoch jene Gesetzmäßig-

[1]) Bei großen Werten von Δ_1 und Δ_2 ist auch die Verschiedenheit der absoluten oberen und unteren Temperaturen T_1 und T_2 von Einfluß, so daß, genau genommen, c_{p1} und c_{p2} in Gl. 2 nicht für gleiche Temperaturen gelten.

keit nur beschränkt gültig ist, so ist es auch diese Formel. Aus einer weit allgemeineren Beziehung sind von Noell[1]) mit Hilfe der Gl. 1 die spezifischen Wärmen der Luft bis 200 at berechnet worden (Fig. 16).

Drosselt man, anstatt um den endlichen Druckunterschied $p_1 - p_2$, um den unbeschränkten kleinen Druck dp, so wird

$$\Delta_1 = \alpha\, dp \quad \text{und} \quad \Delta_2 = (\alpha + d\alpha)\, dp,$$

also

$$\Delta_2 - \Delta_1 = d\alpha \cdot dp;$$

ferner mit

$$c_{p_2} = c_{p_1} - dc_{p_1}$$

$$\frac{c_{p_1}}{c_{p_2}} = \frac{c_{p_1}}{c_{p_1} - dc_{p_1}} = 1 + \frac{dc_{p_1}}{c_{p_1}}.$$

Somit ergibt Gl. 1 mit $T_2 - T_1 = dT$

$$1 + \frac{dc_p}{c_p} = 1 - \frac{d\alpha \cdot dp}{dT}$$

oder

$$\frac{1}{c_p}\frac{dc_p}{dp} = -\frac{d\alpha}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2a)$$

Integriert man auf beiden Seiten zwischen den Grenzen p_1 und p_2, so wird

$$\ln \frac{c_{p_2}}{c_{p_1}} = -\int_{p_2}^{p_1} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot dp \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Diese Gleichung wurde von Davis gefunden. Sie läßt sich ebenfalls zur Berechnung der spezifischen Wärme aus Drosselversuchen verwenden.

Eine weitere Beziehung, die von R. Plank herrührt, ergibt sich, wenn man von einer festen Anfangstemperatur T_1 und zwei nur wenig verschiedenen Anfangsdrücken p_1 und $p_1 + dp$ aus bis zu einem festen Enddruck p_2 abdrosselt. Im Wärmediagramm Fig. 51 sind $A_1 B_1$ und $A_2 B_2$ die entsprechenden Drosselkurven, Δ_1 und Δ_2 die Abkühlungen. Wegen der Unveränderlichkeit der Wärmeinhalte auf einer Drosselkurve sind die Flächen unter $A_1 A_0$ und $B_1 B_0$, sowie die Flächen unter $A_2 C_0$ und $B_2 B_0$ einander gleich, also auch die Unterschiedsbeträge der Flächen $A_1 A_0$ und $A_2 C_0$ einerseits und $B_1 B_0$ und $B_2 B_0$ andererseits. Der letztere Unterschied, die Fläche unter $B_1 B_2$ ist $c_{p2} \cdot (\Delta_2 - \Delta_1)$ bzw. $c_{p2} \cdot d\Delta$ bei unbeschränkt kleinem Unterschied dp. Der Unterschied der Flächen unter $A_1 A_0$ und $A_2 C_0$ ist gleich der Änderung des

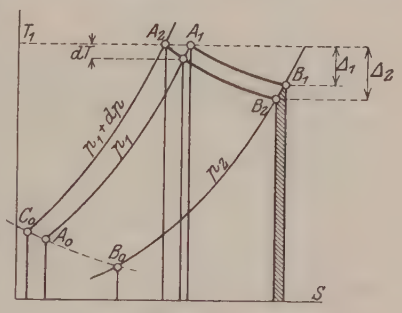


Fig. 51.

[1]) Diss. München 1914.

Wärmeinhaltes, wenn das Gas bei der Temperatur T_1 isothermisch verdichtet wird von p_1 auf $p_1 + dp$ (Strecke $A_1 A_2$). Nach Gl. 18 Abschn. 5 ist mit $dT = 0$ diese Änderung

$$dJ = -A \cdot \left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp.$$

Mit α als elementaren Drosselungskoeffizienten ist aber nach Abschn. 11 Gl. 5

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) - v = \frac{1}{A} \alpha c_p,$$

somit $$dJ = -\alpha c_p dp.$$

Diesen Wert kann man auch unmittelbar erhalten, denn nach der Definition von α ist (Abschn. 11)

$$dT = \alpha dp$$

die elementare Drosselungsabkühlung, bei der sich der Wärmeinhalt um $c_p dT$ ändert, da der Druck fast unverändert bleibt. Mit dem Wert von dT wird also diese Änderung $\alpha c_p dp$.

Somit gilt nun

$$c_{p2} \cdot d\Delta = \alpha c_{p1} dp,$$

also $$\frac{c_{p2}}{c_{p1}} = \alpha \cdot \frac{dp}{d\Delta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Durch Vereinigung der Gleichungen 2 und 3 folgt unmittelbar

$$\alpha = \frac{\frac{d\Delta}{dp}}{1 - \frac{d\Delta}{dT}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

eine Gleichung, die ebenfalls von R. Plank angegeben ist und eine Beziehung zwischen dem elementaren und dem totalen Drosseleffekt darstellt.

Zur genaueren Festlegung der Bedeutung der Differentialquotienten kann man schreiben[1])

$$\left(\frac{d\Delta}{dp} \right)_{T_1} \quad \text{statt} \quad \frac{d\Delta}{dp}$$

und $$\left(\frac{d\Delta}{dT} \right)_{p_1, p_2} \quad \text{statt} \quad \frac{d\Delta}{dT},$$

sowie $$\alpha = \left(\frac{dT}{dp} \right)_i,$$

um auszudrücken, daß im ersten Falle die Anfangstemperatur T_1 gleich bleiben soll, wenn der Anfangsdruck geändert wird, während im zweiten Falle die

[1]) Die sonst gebrauchten Bezeichnungen $(d\Delta/dp)_T$ und $(d\Delta/dT)_p$ sind nicht ohne weiteres verständlich.

Grenzdrücke p_1 und p_2 unverändert bleiben, wenn die Anfangstemperatur geändert wird. Die letzte Beziehung gibt an, daß die Temperaturänderung auf der Drosselkurve ($i =$ konst.) gemeint ist.

Somit wird

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_i = \frac{\left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_{T_1}}{1 - \left(\frac{d\Delta}{dT}\right)_{p_1, p_2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4a)$$

14b. Die spezifische Wärme c_p der Luft bei Drücken von 1 bis 215 at und Temperaturen von $+60^0$ bis -110^0 nach den Drosselungsversuchen von Bradley und Hale.

Nach Gl. 2 oben können die Werte von c_p bei dem Druck p_1 und der Temperatur t_1 aus Drosselversuchen bestimmt werden, wenn die Drosselungsabkühlung Δ zwischen den zwei Drücken p_1 und p_2 bei so vielen verschiedenen Anfangstemperaturen gemessen wird, daß der Quotient $d\Delta/dT$ bei der Temperatur t_1 hinreichend genau ermittelt werden kann und wenn außerdem der Wert von c_{p_2} bei dem Druck p_2 ($= 1$ at) für die Endtemperatur t_2 der Drosselung bekannt ist.

Drosselversuche dieser Art sind in großem Umfang von Bradley und Hale im Kältelaboratorium der Wesleyan-University an einem eigens für den Zweck einer möglichst genauen Ermittlung des Kühleffekts gebauten Luftverflüssiger Lindescher Art ausgeführt worden[1]). Die in Fig. 52 aufgetragenen Kurven stellen die Ergebnisse der Schlußreihe dieser ausgezeichneten Versuche dar. Als Ordinaten sind die Drosselungsabkühlungen $t_1 - t_2 = \Delta$ (in Fig. 52 mit ΔT bezeichnet), als Abszissen die Anfangstemperaturen t_1, mit denen die Drosselung beginnt, aufgetragen. Die Endtemperaturen t_2 der Drosselung sind also aus $t_2 = t_1 - \Delta$ bestimmt. Die Ordinaten der obersten Kurve stellen z. B. die Abkühlungen dar, die sich ergaben, wenn zwischen 210,9 kg/qcm und 1 kg/qcm gedrosselt wurde. Die Anfangstemperaturen t_1 betrugen für diesen Druck:

$$t_1 = +20{,}5 \quad -4{,}3 \quad -24{,}3 \quad -37{,}6 \quad -64{,}4 \quad -91{,}5$$
$$-93{,}8 \quad -95{,}2 \quad -100{,}9^0\,\mathrm{C}$$

Die Temperaturen nach der Drosselung ergaben sich dabei zu

$$t_2 = -16{,}8 \quad -51{,}4 \quad -78{,}6 \quad -96{,}9 \quad -140{,}3 \quad -191{,}8$$
$$-194{,}3 \quad -194{,}3 \quad -194{,}3^0\,\mathrm{C},$$

also die Drosselungsabkühlungen zu

$$\Delta T = \quad 37{,}3 \quad 47{,}1 \quad 54{,}3 \quad 59{,}3 \quad 75{,}9 \quad 100{,}3$$
$$100{,}5 \quad 99{,}1 \quad 93{,}4^0\,\mathrm{C}.$$

[1]) Physical Review 1909, S. 258. — Deutsche Übersetzung des Versuchsberichts in A. Kowastch, Aus der Technik der tiefen Temperaturen. Leipzig 1914, L. Degener.

Bei den drei letzten Anfangstemperaturen trat Verflüssigung infolge der Drosselung ein, wie aus dem unveränderlichen Endwert $-194{,}3^0$, der Verflüssigungstemperatur der Luft unter annähernd atmosphärischem Druck hervorgeht. Die Kurve war also zwischen 7 Versuchspunkten (die sich ihr sehr nahe anschließen) zu ziehen.

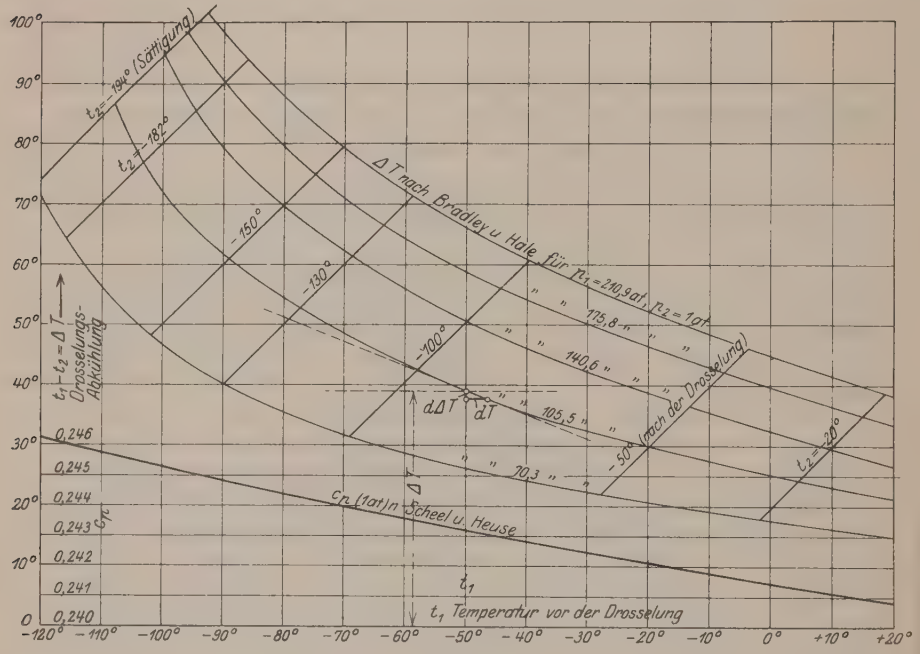


Fig. 52.

Die letzten 3 Versuchspunkte liegen auf der obersten, quer zu der Kurvenschar verlaufenden Linie. — Die drei tieferen Kurven gelten in entsprechender Weise für 175,8, 140,6, 105,5 und 70,3 at Anfangsdruck und 1 at Gegendruck. (Die 4 Drücke entsprechen 3000, 2500, 2000, 1500 und 1000 Pfund für den Quadratzoll). Aus diesen Kurven wurden nun die Quotienten $d\Delta T/dT$ als Neigung der Kurventangenten gegen die Abszissenachse bestimmt. — Die quer zu der Kurvenschar verlaufenden Linien stellen Zustände gleicher Endtemperatur (bei verschiedener Anfangstemperatur und verschiedenem Anfangsdruck) dar. Die oberste Kurve ist durch eine große Zahl von unmittelbaren Versuchspunkten genau bestimmt. Die übrigen Linien wurden mit Hilfe der Kurvenschar ermittelt.

Die außerdem erforderlichen Werte von c_p bei 1 at und den Endtemperaturen t_2 wurden den Versuchen von Scheel und Heuse

entnommen[1]). Diese Werte sind gleichfalls in Fig. 52 als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen in sehr großem Maßstab aufgetragen. Der letzte Teil der Kurve ist in Fig. 52 nicht mehr enthalten ($c_p = 0{,}2525$ für $t = -183^0$). Für diese Kurve bedeuten also die Abszissen die unteren Temperaturen (t_2) der Drosselversuche.

Auf diesen Grundlagen sind nun die in Fig. 53 als Ordinaten

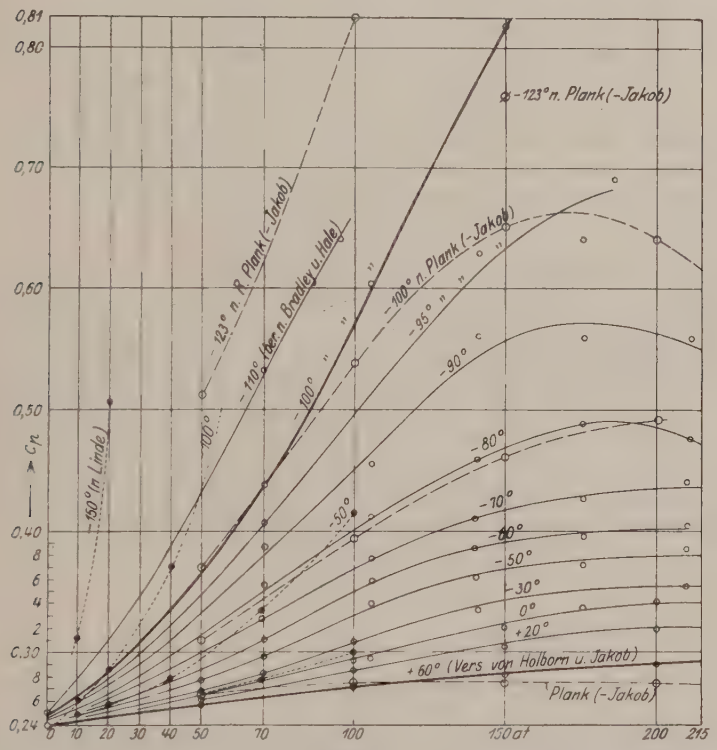


Fig. 53.

zu den Drücken (p_1) als Abszissen aufgetragenen Werte der spezifischen Wärmen für die Zustände p_1, t_1 ermittelt worden. Die Punkte gleicher Temperatur wurden dabei miteinander verbunden, wodurch die voll ausgezogenen Kurven entstanden, die erkennen lassen, wie sich c_p bei einer bestimmten Temperatur mit dem Drucke ändert. Wie man erkennt, wächst c_p um so rascher mit dem Druck,

[1]) Annalen d. Physik; 4. Folge, Bd. 37, 1912, K. Scheel und W. Heuse, Die spezifische Wärme der Luft bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen. Diese Versuche sind bei $+20^0$, -78^0 und -183^0 unter atmosphärischem Druck ausgeführt, decken also das untere Gebiet der Drosselversuche von Bradley und Hale bis nahe an die Sättigung (-194^0).

je tiefer die Temperatur ist. — Die tiefste der voll ausgezogenen Kurven ist nicht aus Drosselversuchen hergeleitet, sondern stellt die von Holborn und Jakob[1]) auf kalorimetrischem Wege gewonnenen Werte von c_p für $+60^0$ C dar.

Die langgestrichelten Kurven sind weiter mit den von R. Plank mit Hilfe der Jakobschen Zustandsgleichung der Luft berechneten Werten von c_p[2]) aufgetragen und die punktierten Kurven verbinden endlich die von C. Linde erstmals nach Gl. 1 aus eigenen Drosselversuchen berechneten Werte (für $c_{p_2} = 0{,}237$)[3]).

Die Ergebnisse der verschiedenen Ermittelungen stimmen nicht nur dem allgemeinen Verhalten, sondern auch der Größe der Werte nach so gut untereinander überein, wie es sich in Anbetracht der schwierigen Verhältnisse nur erwarten läßt. Einzelne stärkere Abweichungen, insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen und hohen Drücken, bedürfen noch weiterer Aufklärung.

14c. Die Zustandsgleichung der Luft auf Grund der Drosselungsabkühlung.

Die Drosselungsabkühlung, die bei den wirklichen Gasen in den Zustandsgebieten auftritt, in denen sie der Gleichung $pv = RT$ nicht mehr folgen, kann ihrerseits als ein Kennzeichen für die Abweichung der Zustandsgleichung dieser Körper von der Gleichung der idealen Gase aufgefaßt werden. Aus den durch Versuche ermittelten Abkühlungen, soweit sich Gesetzmäßigkeiten für diese aufstellen lassen, kann rückwärts die Zustandsgleichung des gedrosselten Gases oder überhitzten Dampfes ermittelt werden für das Gebiet, über welches sich die Drosselversuche erstrecken. Man geht aus von der allgemeinen Grundgleichung der Drosselung, Abschn. 11

$$\alpha = \frac{dT}{dp} = \frac{A}{c_p}\left[T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

In der Form geschrieben

$$T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = \frac{\alpha c_p}{A} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

enthält die Gleichung links nur die Zustandsgrößen T, v und p, rechts den Drosselungskoeffizienten α und die spezifische Wärme c_p, die nach Abschn. 14a ihrerseits aus den Drosselversuchen bestimmt ist. Gl. 2 ist somit, sofern ihre rechte Seite aus Versuchen bestimmt gedacht wird, bereits die Differentialgleichung der Zustandsgleichung. Durch ihre Integration erhält man die Zustandsgleichung selbst.

Schreibt man den Ausdruck links in der Form

$$\frac{T\,dv_p - v\,dT_p}{dT}$$

[1]) Forsch. Arb. 187 und 188, L. Holborn und M. Jakob, Die spezif. Wärme der Luft bei 60^0 C und Drücken von 1 bis 300 at.

[2]) Physik. Zeitschr. 1920, S. 150, R. Plank, Über die Abkühlung von Gasen durch Leistung innerer und äußerer Arbeit.

[3]) C. Linde, Maschine zur Erzielung niedrigster Temperaturen, zur Gasverflüssigung und zur mechanischen Trennung von Gasgemischen (Sonderdruck).

und erweitert ihn mit T^2, so erhält man

$$\frac{T^2}{dT}\frac{T\,dv_p - v\,dT_p}{T^2},$$

worin der Bruch

$$\frac{T\cdot dv_p - v\,dT_p}{T^2} = \left(d\frac{T}{v}\right)_p$$

ist. Daher ist

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = T^2\cdot\frac{d\left(\frac{v}{T}\right)_p}{dT}$$

und man erhält hiermit aus Gl. 2

$$d\left(\frac{v}{T}\right)_p = \frac{\alpha c_p}{A}\frac{dT}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Integration auf beiden Seiten ergibt

$$\frac{v}{T} = \int \frac{\alpha c_p}{AT^2}\,dT + f(p) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Darin ist unter dem Integral der Druck konstant zu setzen und $f(p)$ ist eine willkürliche Funktion des Druckes, die aus den Grenzbedingungen zu bestimmen ist. Indem man für α eine Funktion einführt, die die Ergebnisse von Drosselversuchen hinreichend genau darstellt, erhält man durch Ausführung der Integration die Zustandsgleichung in entwickelter Form.

Die älteste und einfachste Beziehung für den Drosselkoeffizienten ist die Thomson-Joulesche Gleichung Abschn. 11

$$\alpha = a\cdot\left(\frac{273}{T}\right)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

In dem Gebiet, über das sich die Thomson-Jouleschen Versuche erstrecken, kann man c_p als unveränderlich annehmen. Dann wird aus Gl. 4

$$\frac{v}{T} = \frac{273^2\,a\,c_p}{A}\cdot\int\frac{dT}{T^4} + f(p)$$

oder

$$\frac{v}{T} = -\frac{273^2\,a\,c_p}{3\,A}\frac{1}{T^3} + f(p) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Die unbekannte Funktion $f(p)$ ergibt sich aus der Grenzbedingung, daß für den idealen Gaszustand der Drosselungskoeffizient α verschwinden, also in Gl. 4 (mit $\alpha = 0$) der Wert unter dem Integral und dieses selbst zu Null werden muß. Gleichzeitig muß Gl. 4 die ideale Gasgleichung ergeben. Dies ist der Fall, wenn

$$f(p) = \frac{R}{p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

gesetzt wird, weil dann aus Gl. 4

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$$

oder

$$pv = RT$$

hervorgeht.

Mit Gl. 6 würde somit die Zustandsgleichung des wirklichen Gases lauten

$$pv = RT - \frac{273^2\cdot a\cdot c_p}{3\,A}\frac{1}{T^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Das zweite Glied rechts stellt die Abweichung der Zustandsgleichung von der idealen Gasgleichung dar. Das Volumen ist hiernach bei einem wirklichen Gas unter gleichem Druck und gleicher Temperatur kleiner als beim idealen Gas der gleichen Art und die Abweichungen nehmen mit der dritten Potenz der fallenden Temperatur zu. Dies entspricht im allgemeinen den Beobachtungen. Bemerkenswert ist, daß die Isothermen im Druck-Volumendiagramm der Gleichung $pv = \text{konst.}$ folgen, also gleichseitige Hyperbeln sind wie beim idealen Gas, trotzdem Drosselungsabkühlung vorhanden ist. Dies widerspricht jedoch der van der Waalsschen Gleichung, wie überhaupt der Gültigkeitsbereich von Gl. 8 ein beschränkter ist. Eine etwas genauere Beziehung erhält man, wenn man c_p aus der Lindeschen Gleichung Abschn. 14a mit Gl. 5 berechnet und diesen Wert in Gl. 4 einführt; noch weiter kann man den Bereich der Zustandsgleichung ausdehnen, wenn man mit den Beziehungen von Vogel und Noell für den Drosseleffekt rechnet.

Diese Rechnungsweise setzt voraus, daß der elementare Drosseleffekt α und die spezifische Wärme c_p in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur bekannt sind. Die Drosselversuche ergeben jedoch den totalen Drosseleffekt und c_p folgt einem verwickelten Gesetz, wodurch bei weitem Gültigkeitsbereich für die obige Berechnungsweise Schwierigkeiten erwachsen. R. Plank hat nun gezeigt[1]), wie man mit Hilfe der gesamten Drosselungsabkühlung Δ, ohne die spezifische Wärme bei dem hohen Druck zu kennen, die Zustandsgleichung ermitteln kann. Nach Gl. 3 Abschn. 14a ist nämlich

$$\alpha c_{p_1} = c_{p_2} \cdot \left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_{T_1},$$

also allgemein, wenn man mit c_{p_0} den Wert von c_p bei dem tiefen Druck bezeichnet,

$$\alpha c_p = c_{p_0} \cdot \left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

Hiermit geht Gl. 4 über in

$$\frac{v}{T} = \frac{c_{p_0}}{A} \int \frac{1}{T^2} \left(\frac{d\Delta}{dp}\right)_T dT + f(p) \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

Plank hat nun aus den Versuchen von Bradley und Hale mit Luft für die Drosselungsabkühlung Δ die empirische Gleichung hergeleitet

$$\Delta = -17{,}8\,\frac{p}{T} + 23\,500\,\frac{p}{T^2} - 20\,\frac{p^3}{T^3} \quad (p \text{ in kg/qcm}), \ldots (11)$$

woraus sich durch Ableitung nach p bei konstantem T eine Gleichung für $(d\Delta/dp)_T$ und hiermit durch einfache Integration aus Gl. 10 mit Gl. 7 die Zustandsgleichung in der Form ergibt

$$pv = 29{,}26\,T + 103\left(\frac{8{,}9}{T} - \frac{7833}{T^2} + 15\,\frac{p^2}{T^3}\right) \ldots\ldots (12)$$

Es hat sich jedoch gezeigt[2]), daß auch diese Gleichung zu Widersprüchen mit den allgemeinen Beziehungen für die wirklichen Gase führt, wenn man sie bis zum Sättigungsbereich oder zu sehr hohen Drücken anwendet. Dies ist an sich selbstverständlich, da die zugrunde liegenden Drosselversuche und somit auch Gl. 11 diesen Bereich nicht umfassen und Gl. 12 innerhalb ihres zulässigen Anwendungsgebietes, wie die meisten sonst verwendeten Zustandsbeziehungen für Gase und Dämpfe, sehr wohl hinreichend genau sein könnte. Dennoch ist dies nicht der Fall, wie M. Jakob[3]) gezeigt hat, und zwar aus

[1]) Physik. Zeitschr. 1916, S. 521.

[2]) L. Schames, Phys. Zeitschr. 1917, S. 30.

[3]) M. Jakob, Forsch.-Arb. 202, Thermodynamische Drosselgleichung und Zustandsgleichung der Luft von weitem Gültigkeitsbereich.

dem Grunde, weil die Funktion $f(p)$ in Gl. 4 nicht, wie auch oben in Gl. 7 geschehen, aus der idealen Gasgleichung hergeleitet werden darf, da der Drosseleffekt und somit das Integral in Gl. 4 und Gl. 10 auch beim wirklichen Gas bei gewissen Zuständen zu Null wird. Man muß vielmehr, um $f(p)$ zu bestimmen, das Volumen v als Funktion des Druckes bei einer Temperatur kennen. Jakob hat so aus einer Isotherme nach Versuchen von Amagat und Holborn und Schultze $f(p)$ bestimmt und statt Gl. 12 die Gleichung gefunden

$$p\,v = RT + 103\left(8{,}9\,\frac{1}{T} - 7833\,\frac{1}{T^2} + 15\,\frac{p^2}{T^3}\right) + \left(160 - \frac{0{,}60}{1{,}015^p}\right) T \quad . \quad (12)$$

mit $R = 29{,}26$ und p in kg/qm.

Sie gibt nach Jakob die Beobachtungswerte von v zwischen 0 und 200 at und zwischen -80° und $+200^\circ$ C auf mindestens $1\,\%$ genau wieder.

Eine Zustandsgleichung, die das Volumen der Luft von $T = 133^\circ$ abs. $= -140^\circ$ C bis 200° C und von $p = 0$ bis über 700 at in Übereinstimmung mit den Versuchswerten wiedergibt, ermittelte Jakob auf dem gleichen Wege, indem er aus den Drosselversuchen die Werte von $(d\,\Delta/d\,p)_T$ bestimmte und für diese Werte die empirische Gleichung aufstellte

$$\left(\frac{d\,\Delta}{d\,p}\right)_T = A\,\frac{p^3}{10^6} + B\,\frac{p^2}{10^4} + C\,\frac{p}{10^2} + D, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

worin jedoch A, B, C, D Funktionen von T sind, und zwar

$$A = a \cdot \frac{10^6}{T^3}, \quad B = b \cdot \frac{10^8}{T^3}, \quad C = c \cdot \frac{10^8}{T^4} + d \cdot \frac{10^6}{T^3} + e \cdot \frac{10^4}{T^2} + f \cdot \frac{10^2}{T} + g$$

und

$$D = h \cdot \frac{10^8}{T^4} + i \cdot \frac{10^6}{T^3} + j \cdot \frac{10^4}{T^2} + k \cdot \frac{10^2}{T} + l.$$

Damit ergibt Gl. 10, wenn man noch die Versuchsisotherme bei 0° C heranzieht,

$$v = \frac{R}{10^4}\,\frac{T}{p} + A' \cdot \frac{p^3}{10^6} + B' \cdot \frac{p^2}{10^4} + C' \cdot \frac{p}{10^2} + D' + E' \cdot \frac{T}{10^2} \quad . \quad . \quad (14)$$

Darin ist

$$A' = a' \cdot \frac{10^{16}}{T^3}, \quad B' = C' \cdot \frac{10^{16}}{T^3}, \quad C' = c' \cdot \frac{10^8}{T^4} + d' \cdot \frac{10^6}{T^3} + e' \cdot \frac{10^4}{T^2} + f' \cdot \frac{10^2}{T} + g',$$

$$D' = h' \cdot \frac{10^8}{T^4} + i' \cdot \frac{10^6}{T^3} + g' \cdot \frac{10^4}{T^2} + k' \cdot \frac{10^2}{T} + l'$$

$$E' = m' \cdot \frac{p^3}{10^6} + n' \cdot \frac{p^2}{10^4} + q' \cdot \frac{p}{10^2}.$$

Die Konstanten haben die Werte:

$R = 29{,}26$ (Gaskonstante), $a' = -0{,}0097274$, $b' = 0{,}059509$, $c' = 0{,}20201$, $d' = 0{,}28$, $e' = -0{,}15203$, $f' = 0{,}041361$, $g' = -0{,}0054611$, $h' = -0{,}0019131$, $i' = 0{,}010229$, $j' = -0{,}014762$, $k' = 0{,}00089730$, $l' = 0{,}00065708$, $m' = 0{,}00000035$, $n' = 0{,}00000645$, $q' = 0{,}0003106$.

Letzten Endes führt somit die Methode der Bestimmung der Zustandsgleichung aus Drosselversuchen zu Beziehungen, die sich nur noch für tabellarische Berechnung der Zustandswerte eignen. Bei Drücken über 500 bis 1000 at und mehr und Temperaturen über 200° C versagt auch Gl. 14.

II. Der Übergang der Gase, überhitzten Dämpfe und Flüssigkeiten in den Sattdampfzustand und umgekehrt.

15. Der Übergang der Gase in den Flüssigkeitszustand auf Grund der Gleichung von van der Waals.

Die grundlegenden Vorgänge bei der Verdampfung tropfbarer Flüssigkeiten und bei der Kondensation gesättigter oder mäßig überhitzter Dämpfe sind in Bd. I, Teil II behandelt. Der Zusammenhang zwischen dem eigentlichen Gaszustand, in dem sich z. B. der atmosphärische Sauerstoff und Stickstoff befinden, und dem Sättigungszustand wird sehr anschaulich durch die Gleichung von van der Waals dargestellt,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Diese Gleichung gibt die allgemeine Form des Andrewsschen Diagramms und die wesentlichsten Züge der mannigfaltigen Erscheinungen richtig wieder, die sich bei den Versuchen der verschiedensten Forscher über die Zusammendrückbarkeit und Kondensation gasartiger Körper gezeigt haben.

Im Gasgebiet können, aus ihr, wie im vorigen Abschnitt erörtert, die Drosselkoeffizienten von Thomson und Joule sogar quantitativ richtig ermittelt werden, und man darf deshalb annehmen, daß in weiterer Entfernung von der Sättigung Gl. 1 die Abweichung der realen Gase vom idealen Gaszustand gut darstellt. Bei der Annäherung an die Sättigung verhalten sich nun die verschiedensten Stoffe zwar dem Wesen nach ähnlich. Im Grade der Abweichungen vom Gasgesetz sind aber erhebliche Verschiedenheiten vorhanden, besonders wenn die kritischen Zustände mit einbezogen werden. Die Ursache solcher Verschiedenheiten liegt hauptsächlich, wie es scheint, an Veränderungen des molekularen Zustandes bei Annäherung an die Sättigung. Das Gas verändert eben bei hinreichender Verdichtung und Abkühlung nicht nur seinen physikalischen Zustand, d. h. Druck, Volumen und Temperatur, sondern in gewissem Grade auch seine chemische Konstitution, indem sich z. B. mehrfache Moleküle oder Molekül-Gruppen bilden. Schon vor Erreichung der Sättigungsgrenze besteht in solchem Falle der überhitzte Dampf nicht mehr aus gleichartigen Molekülen, sondern aus einer Mischung einfacher und mehrfacher Moleküle, die u. U. als „dissozierendes Gemenge“ im physikalisch-chemischen Sinne aufgefaßt werden kann (A. 30).[1]) Die Abweichungen der „Dampf-

[1]) Diese wohl zuerst von Nernst ausgesprochene Auffassung hat H. Levy in der Schrift „Thermodynamische Behandlung einiger Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes“ auf den Wasserdampf angewendet.

dichte" von der „Gasdichte" würden hiernach durch Veränderungen des mittleren Molekulargewichts des Gemenges bei Annäherung an die Sättigung und im Sättigungszustand selbst bedingt. Es ist klar, daß unter solchen Umständen die einfache van der Waalssche Gleichung den verwickelten Verhältnissen nicht mehr gerecht werden kann. Neben solchen molekularen Änderungen bleiben aber die bekannten anderen Einflüsse bestehen, die zu Abweichungen vom idealen Gasgesetz bei hohen Dichten führen, nämlich die gegenseitige Anziehung der Moleküle und die Beschränkung des freien Raumes eines gegebenen Gasvolumens durch die eigenen Molekülmassen. Diese Einflüsse sind es aber, die von der van der Waalsschen Gleichung annähernd dargestellt werden. Tatsache ist jedenfalls, daß die van der Waalssche Gleichung bis heute derjenige mathematische Ausdruck geblieben ist, der das Verhalten der gasartigen Körper in ihrem ganzen Existenzgebiet bis zur Sättigung und zum kritischen Zustand der Art nach richtig darstellt[1]) und auch die Erscheinungen der Übersättigung und des Siedeverzugs umfaßt.

Die isothermische Druck-Volumenkurve ist nach Gl. 1 eine Kurve dritten Grades nach v. Einem und demselben Druck p können daher drei Werte von v entsprechen, nämlich die drei reellen Wurzeln der nach v aufgelösten Gleichung 1. Der Verlauf der van der Waalsschen Isothermen ist unterhalb des kritischen Zustandes wie in Fig. 54. Eine Wagerechte $p =$ konst. kann diese Kurven in drei Punkten A, B und E schneiden, deren Abszissen jene drei Wurzeln sind. Wie Tafel I deutlich zeigt, rücken nun die Schnittpunkte desto näher zusammen, je höher die Isotherme liegt und fallen da, wo die Kurven gerade aufhören, S-Form zu zeigen, in einen einzigen Punkt zusammen. Hier sind die drei Wurzeln der Gleichung dritten Grades einander gleich. Die Schnittlinie AEB wird zur wagrechten Tangente; der Berührungspunkt ist ein dreifacher Punkt, und zwar ein Wendepunkt. Es gilt daher für ihn

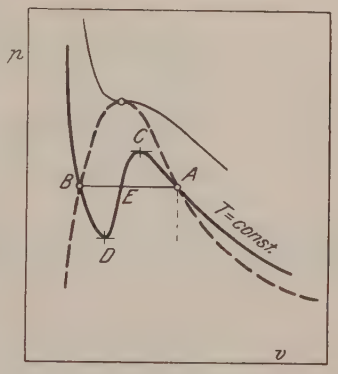


Fig. 54.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \text{ und}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 .$$

[1]) Kammerlingh Onnes, dem die Verflüssigung des Heliums gelungen ist, urteilt in seinem Werke „Die Zustandsgleichung" (Encycl. Math. Wissenschaften, Bd. V 1, Heft 5, Kamerlingh Onnes und Keesom), S. 676 „bei der Verbesserung und Erweiterung der experimentellen Resultate ist es immer deutlicher geworden, daß die Hauptzustandsgleichung (Gl. 1 oben) mit konstantem a, b, R für die qualitative Darstellung der Eigenschaften des fluiden Zustandes merkwürdig geeignet ist," und S. 681: „Erst die Verflüssigung des Heliums aber bewies, daß die Abweichung desselben von der van der Waalsschen Hauptzustandsgleichung mit den normalen Stoffen entsprechenden a, b, R innerhalb

Aus den letzten Bedingungen oder aus der Gleichheit der drei Wurzeln folgt für den kritischen Punkt mittels einfacher Rechnungen

das Volumen $v_k = 3b$ . . . . . (2)

der Druck $p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ . . . . . (3)

die Temperatur $T_k = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}$ . . . . . (4)

Kennt man daher diese kritischen Werte, so kann man a, b und R berechnen, nämlich

$$b = \frac{1}{3} v_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$a = 3 p_k v_k^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$R = \frac{8}{3}\frac{p_k v_k}{T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Setzt man nun diese Werte für a, b, R in Gl. 1 ein, so erhält man

$$\left[\frac{p}{p_k} + 3\left(\frac{v_k}{v}\right)^2\right] \cdot \left(3\frac{v}{v_k} - 1\right) = 8\frac{T}{T_k}.$$

In diesem Ausdruck kommen nur die durch die entsprechenden kritischen Werte geteilten Werte von p, v, T vor. Setzt man

$$\frac{p}{p_k} = \mathfrak{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\frac{v}{v_k} = \mathfrak{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$\frac{T}{T_k} = \mathfrak{t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

und bezeichnet diese in Vielfachen der kritischen Größen ausgedrückten Werte $\mathfrak{p}$ als reduzierten Druck, $\mathfrak{v}$ als reduziertes Volumen, $\mathfrak{t}$ als reduzierte Temperatur, so wird

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\,a)$$

die van der Waalssche Gleichung in ihrer reduzierten Form.

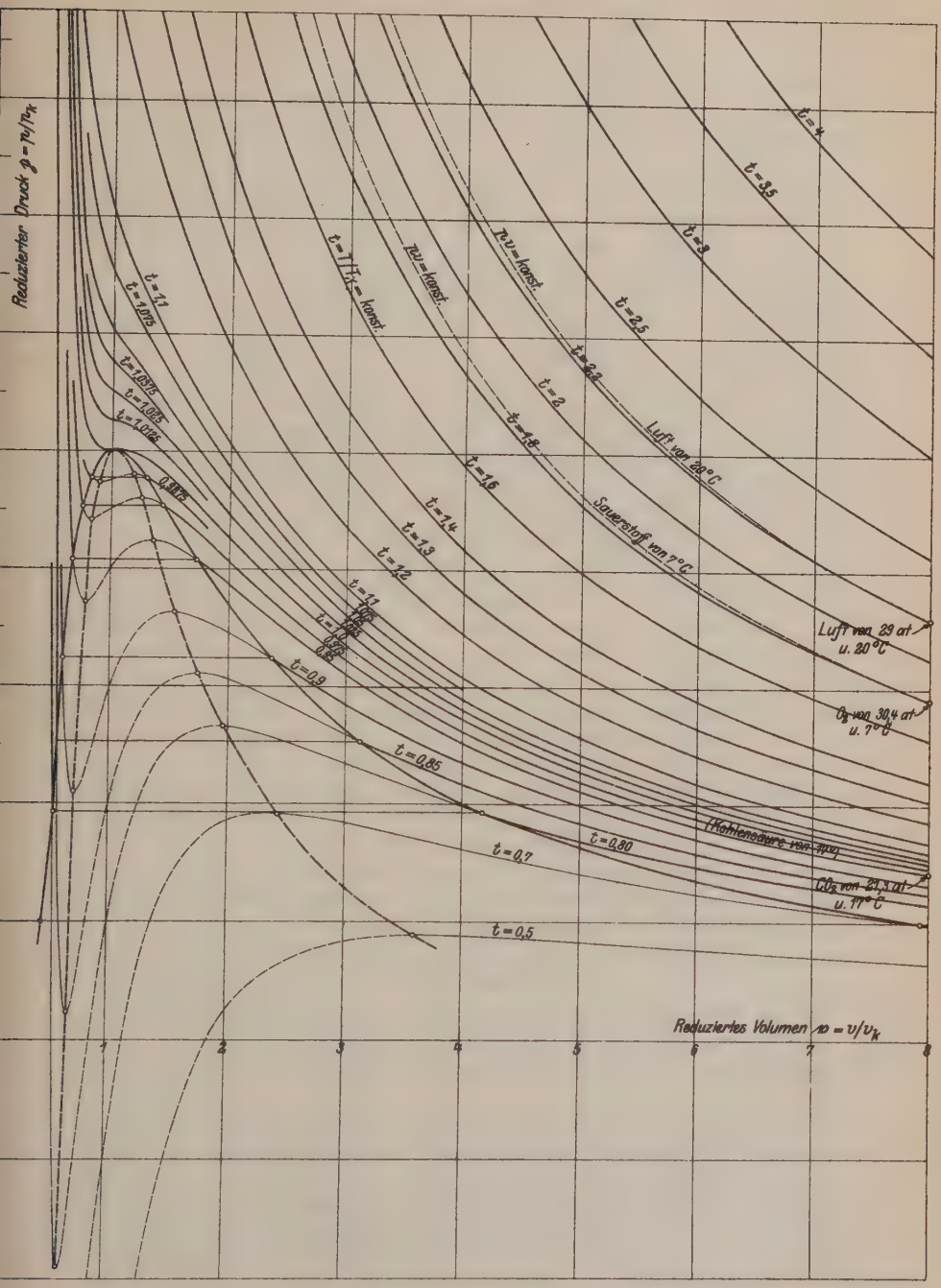
Die Konstanten a, b und R von Gl. 1, die für jede Gasart andere Werte haben, sind in Gl. 1a verschwunden. Diese gilt also

---

der Grenzen bleibt, die für die qualitative Anwendung der letzteren in dem in Betracht kommenden Gebiete gelten und daß das Helium, wenn auch mit einem sehr kleinen Wert von a in dieser Beziehung sich den anderen Stoffen anschließt. So konnte die Theorie von van der Waals auf diesem Gebiete bis zum Ende Führerin bleiben".

Druck – Volumen – Tafel

mit Jsothermen nach van der Waals.



g von Julius Springer in Berlin. Techn.-art. Anstalt von Alfred Müller in Leipzig.

für alle Gasarten, die der van der Waalsschen Gleichung folgen. Wenn anstatt der wahren p, v, T die auf die kritischen Größen bezogenen $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{t}$ als Koordinaten der Zustandsfläche gewählt werden, so ergibt sich für alle diese Stoffe eine gemeinsame Zustandsfläche. Ein Punkt derselben mit den Koordinaten $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{v}$, $\mathfrak{t}$ kann die verschiedensten wahren Werte von p, v, T darstellen, je nach den Werten p_k, v_k, T_k des Stoffes, an den man denkt (vgl. Abschn. 13).

Nach Gl. 1a ist nun die $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{v}$-Tafel, Taf. I, maßstäblich gezeichnet. Die Kurven sind solche gleicher reduzierter Temperatur (also auch jeweils gleicher wahrer Temperatur). Bei hohen Werten von $\mathfrak{t}$, d. h. wenn der Stoff weit von seiner kritischen Temperatur ($\mathfrak{t}=1$) entfernt ist, zeigen diese Isothermen den bekannten hyperbelartigen Verlauf der Gase. Noch bei $\mathfrak{t}=2{,}2$ und $\mathfrak{p}=0{,}72$, was z. B. für Luft einer Temperatur $T=2{,}2\,T_k=2{,}2\cdot 133=293^0$ abs. $=20^0$ C und einem absoluten Druck von $p=0{,}72\cdot 40{,}4=29$ at entspricht, weicht die Verdichtungsisotherme wenig von der (gestrichelt gezeichneten) gleichseitigen Hyperbel $pv=$ konst. ab; schon etwas größer ist die Abweichung für $\mathfrak{t}=1{,}8$, was bei Sauerstoff einer Temperatur von 7^0 C und bei einem Anfangswert $\mathfrak{p}=0{,}58$ einem Anfangsdruck von rd. 30 at entspricht. Sehr bedeutend wird aber der Unterschied der wahren Isotherme von der Hyperbel bei $\mathfrak{t}=0{,}95$, bei Kohlensäure entsprechend $0{,}95\cdot 304{,}35=290^0$ abs. $=17^0$ C und für $\mathfrak{p}=0{,}283$ einem Anfangsdruck von $0{,}283\cdot 75{,}3=21{,}3$ at. Die Abweichungen sind derart, daß die wahre isothermische Verdichtungsarbeit immer kleiner ist, als die aus der Hyperbel berechnete. Bis zu reduz. Temperaturen von $\mathfrak{t}=1{,}1$ herab, also z. B. für Luft bis $1{,}1\cdot 133=146^0$ abs. $=-127^0$ bleibt der hyperbelartige Verlauf wenigstens insofern erhalten, als die Isothermen auf ihrem ganzen Verlauf konkav nach oben sind. Bei $\mathfrak{t}=1{,}075$ zeigt die Isotherme eine Abplattung, auf der sie ein Stück weit fast gerade ist (vgl. hierzu die in Bd. I Abschn. 46 gezeichnete wahre Isotherme der CO_2 für $t=+50^0$, also $\mathfrak{t}=323/304{,}3=1{,}06$, die gleichen Charakter hat). Bei noch tieferen red. Temperaturen wird aus diesem Flachpunkt ein Wendepunkt, und der hyperbolische Verlauf wird ein Stück weit ganz verlassen; die Wendepunkte liegen in der Nähe eines red. Volumens gleich dem kritischen ($\mathfrak{v}=1$) und für $\mathfrak{t}=1$ fällt der Wendepunkt in den kritischen Punkt.

Bei Temperaturen $\mathfrak{t}<1$, also unter der jeweils kritischen Temperatur ändert sich der Charakter der Isothermen nochmals, indem diese ein Maximum und Minimum des Druckes besitzen und wellenartig verlaufen.

Hier beginnt nun, wie Andrews bei Versuchen mit Kohlensäure entdeckt hat, das Sättigungsgebiet. Wie in Bd. I, Abschn. 59 erörtert, kann ein gasartiger Körper nur bei Temperaturen, die unter seiner kritischen Temperatur liegen, gesättigt und flüssig werden. Es fragt sich nun, durch welche Kennzeichen der trocken gesättigte und rein flüssige Zustand sich auf den wellenartigen unterkritischen

Isothermen erkennbar macht. Zunächst ist hierbei zu bemerken, daß in der van der Waalsschen oder irgendeiner anderen Zustandsgleichung selbst ein solches Kennzeichen nicht enthalten ist. Die wahren, normalen Sättigungs-Isothermen verlaufen, wie aus den Eigenschaften der gesättigten Dämpfe bekannt, geradlinig, nämlich bei abnehmendem Volumen (zunehmender Kondensation) unter dem unveränderlichen Sättigungsdruck. Der Verlauf der wahren Isothermen vom Gasgebiet bis zur Flüssigkeit folgt bis zur Sättigungsgrenze den hyperbelartigen Überhitzungs-Isothermen, von da an der Geraden AB, $p_s = \text{konst.}$, bis zur reinen Flüssigkeit und wird erst im Flüssigkeitsgebiet wieder gekrümmt und zur p-Achse asymptotisch. Dieser Linienzug kann durch keine stetige Funktion dargestellt werden, also auch nicht durch die van der Waalssche Gleichung. Wenn man aber annimmt, daß auch ein stetiger Übergang aus dem Überhitzungs- durch das Sättigungs- in das Flüssigkeitsgebiet in der Natur möglich ist — also ohne daß sich im Sättigungsgebiet ein Gemenge aus Dampf und Flüssigkeit bildet, wie im normalen Falle — so muß A mit B durch eine geschlungene Kurve ähnlich der van der Waalsschen verbunden sein. Dies hat schon J. Thomson vor Aufstellung der van der Waalsschen Gleichung ausgesprochen und diese Tatsache kann gänzlich unabhängig von dieser Gleichung aus den Andrewsschen Versuchen gefolgert werden. Maxwell und Clausius haben nun die thermodynamische Bedingung aufgefunden, die von der S-Kurve $ACEDB$, Fig. 55, unter allen Umständen erfüllt werden muß, gleichgültig, wie sonst ihr Verlauf sein mag. Sie lautet, daß die Flächen ACE und BDE gleichen Inhalt haben müssen.

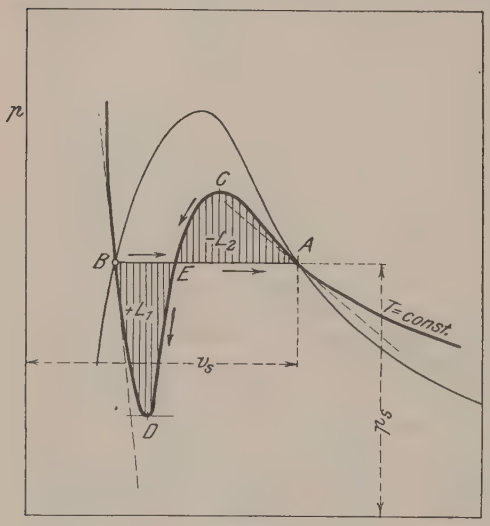


Fig. 55.

Beweis. Geht man von B über E, also auf der Sättigungsgeraden (heterogene Isotherme), nach A und von A über C, E, D nach B zurück auf der geschlungenen Isotherme (homogene Isotherme), so beschreibt der Körper einen rein isothermischen Kreisprozeß, bei dem die Arbeit $+ L_1 - L_2 = o$ (Bd. I, 98) gewonnen wird.

Daher ist $$L_1 = L_2 .$$

Mit dieser Bedingung kann man auf den van der Waalsschen Isothermen die Punkte A und B der Grenzkurve finden, da es nur

je eine wagerechte Gerade gibt, die von einer Isotherme zwei gleiche Flächenstücke abschneidet. Die analytische Entwicklung führt zu keinem einfachen Ergebnis. In der Tafel I sind die Punkte durch versuchsweises Eintragen der Geraden AB und Planimetrieren der Flächenstücke, bis diese sich gleich ergaben, gefunden worden, und so ist die Grenzkurve in der Tafel entstanden. Sie besitzt den charakteristischen Verlauf, wie er auch durch Versuche mit den verschiedensten Körpern gefunden wurde.

Wenn man nun aber die Dampfspannungskurve, die sich aus den zusammengehörigen Werten von $\mathfrak{p}$ und t auf der Grenzkurve ergibt, mit den wirklichen Dampfspannungskurven verschiedener Körper vergleicht, so findet man zwar eine gute Übereinstimmung in der Art der Gesetzmäßigkeit, aber z. T. sehr große quantitative Abweichungen. Dies zeigt auch der nachstehende Vergleich der reduz. Dampfspannungskurven verschiedener Gase.

Trägt man von irgendeinem Stoff die reziproken Werte der abs. Sattdampftemperaturen als Abszissen, die Logarithmen der Sättigungsdrücke als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve, die besonders bei hohen Drücken wenig von einer Geraden abweicht.[1]) Dies fand zuerst van der Waals für die von ihm aus seiner Gleichung berechneten Sättigungswerte. Hiernach wäre

$$\log p_s = A - \frac{B}{T_s}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

und im kritischen Punkt

$$\log p_k = A - \frac{B}{T_k}.$$

Durch Subtraktion wird

$$\log \frac{p_s}{p_k} = -\frac{B}{T_s} + \frac{B}{T_k}$$

oder

$$\log \frac{p_s}{p_k} = \frac{B}{T_k} \cdot \left(1 - \frac{T_k}{T_s}\right).$$

Nun ist

$$\frac{T_s}{T_k} = \mathfrak{t}_s \text{ (reduz. Temp.)}$$

$$\frac{p_s}{p_k} = \mathfrak{p}_s \text{ (reduz. Druck)},$$

daher auch

$$\log \mathfrak{p}_s = \frac{B}{T_k} \cdot \left(1 - \frac{1}{\mathfrak{t}_s}\right)$$

oder, um positive Vorzeichen zu erhalten, da $\mathfrak{t}_s$ und $\mathfrak{p}_s < 1$ sind

$$\log \frac{1}{\mathfrak{p}_s} = \frac{B}{T_k} \cdot \left(\frac{1}{\mathfrak{t}_s} - 1\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

Trägt man nun die in Taf. I erhaltenen Werte von $1/\mathfrak{p}_s$ und $1/\mathfrak{t}_s$ nach dieser Gleichung auf, also $\log 1/\mathfrak{p}_s$ als Ordinaten, $1/\mathfrak{t}_s$ (oder $1/\mathfrak{t}_s - 1$) als Abszissen,

[1]) Für Wasserdampf vgl. Bd. I, Abschn. 44.

so entsteht die fast gerade Linie in Fig. 56 unten, und man erhält die Konstante

$$\frac{B}{T_k} = 1{,}7$$

als mittlere Neigung.

(Genauer wird für die verschiedenen Punkte in Taf. I vom kritischen an 1,68, 1,69, 1,71, 1,685, 1,65, 1,63; nach van der Waals selbst soll der Wert 1,5 sein.)

In Fig. 56 sind nun die aus Versuchen über die Dampfspannung verschiedener Körper erhaltenen Werte in gleicher Weise eingetragen.[1]) Die Kurven

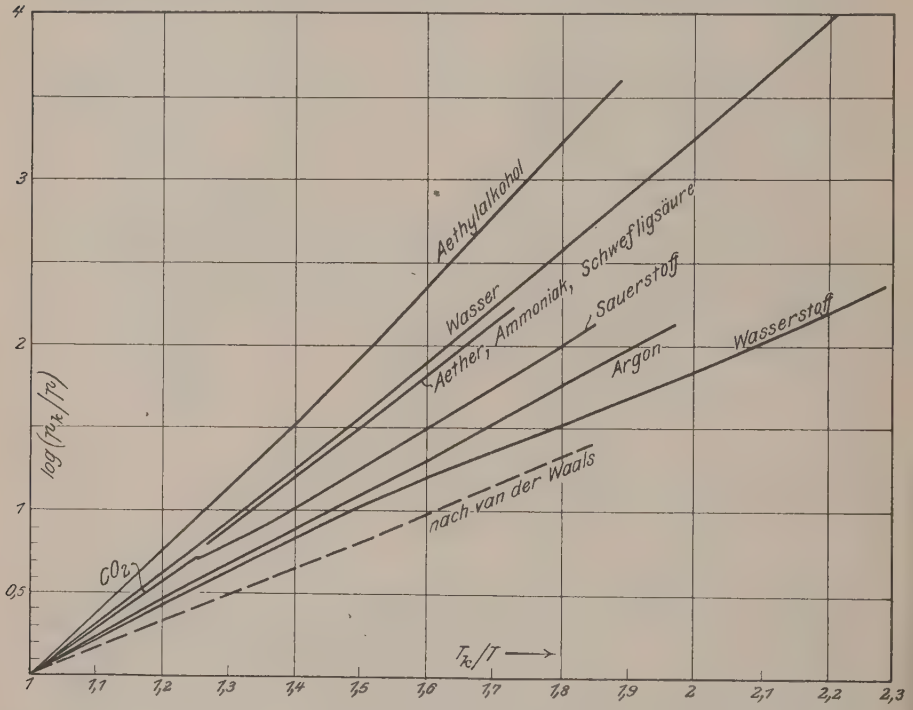


Fig. 56.

verlaufen zwar alle mehr oder weniger geradlinig, aber ihre Neigung ist bedeutend stärker als die der van der Waalsschen Kurve. Am nächsten kommt ihr noch der Wasserstoff. Die übrigen Kurven steigen um so stärker an, „je höher einerseits das Molekulargewicht ist und je mehr Atome im Molekül vorhanden sind“ (Nernst).

Würde das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Dampfdruckkurven wirklich gelten (wenn auch mit einer anderen als der van der Waalsschen Gleichung), so müßten alle Kurven mit Ausnahme der van der Waalsschen unter sich zusammenfallen. Dies ist nun bei weitem nicht der Fall,

[1]) Nach Nernst, Götting. Nachr. 1906, Über die Berechnung chem. Gleichgewichte aus therm. Messungen; die Kurven für H_2O nach den Zahlen in Bd. I; die van der Waalssche nach oben, für NH_3, SO_2 (die zusammenfallen mit Äther) und CO_2 nach den Tabellen in Bd. I.

so daß nicht nur die van der Waalssche Gleichung, sondern auch das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Dampfdruckkurven der verschiedenen Stoffe versagt. Weiteres über die Dampfdruckkurven, die besonders für die Thermodynamik chemischer Reaktionen von höchster Wichtigkeit sind, vgl. Abschn. 18.

Auch hinsichtlich der Volumina im Sättigungs- und Flüssigkeitszustand zeigen sich erhebliche Abweichungen von der van der Waalsschen Gleichung, wie Fig. 57 für CO_2 zeigt.

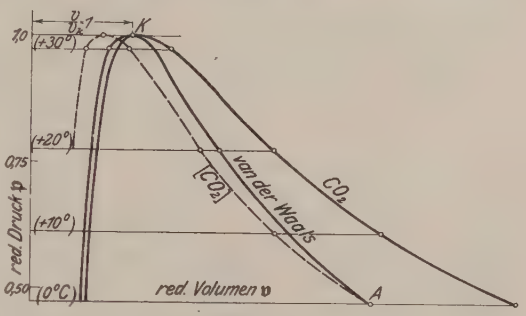


Fig. 57.

Die Versuche, eine allgemeiner gültige analytische Form der Zustandsgleichung zu finden, sind überaus zahlreich. Sie lehnen sich zumeist an die van der Waalssche Gleichung an, indem an Stelle der konstanten Koefizienten a und b Funktionen der Temperatur und des Volumens eingeführt werden.

Alle diese Beziehungen gelten aber nur für einzelne Stoffe oder höchstens für Gruppen von Stoffen und in beschränkten Zustandsgebieten. Grundsätzlich ist die Frage wegen der großen Mannigfaltigkeit im Verhalten der Stoffe eine sehr verwickelte[1]) und eine Beziehung, die alle Stoffe in quantitativer Hinsicht umfaßt, existiert sicher nicht. Um so wertvoller ist die einfache van der Waalssche Gleichung, die wenigstens der Art nach richtig ist.

Eine analytische Form, die in engeren Grenzen liegende Versuchswerte gut darstellt, läßt sich natürlich immer finden. Beispiele dafür sind die Zustandsgleichungen für überhitzten Wasserdampf (Abschn. 8); das gleiche gilt von den Dampfdruckkurven der verschiedenen Stoffe. Solche Beziehungen werden als empirische Zustandsgleichungen bezeichnet.

Über eine wichtige grundsätzliche Ergänzung der van der Waalsschen Gleichung vgl. den folgenden Abschnitt.

15a. Vergleich der van der Waalsschen Zustandsgleichung mit dem mittleren Verhalten der wirklichen Gase. Mittlere empirische Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes. Die allgemeine Zustandsgleichung und die besonderen Zustandsgleichungen von A. Wohl.

Die Abweichung der van der Waalsschen Gleichung von dem idealen Gasgesetz einerseits und dem mittleren Zustandsgesetz der wirklichen Gase andererseits wird im ganzen Gebiet vom idealen Gaszustand bis zum kritischen Zustand ersichtlich, wenn man die isothermischen Druckvolumenkurven für die kritische Temperatur T_k nach van der Waals, nach dem idealen Gasgesetz und für ein wirkliches Gas, z. B. die Kohlensäure, aufträgt, Fig. 58. Man kann dabei wie folgt vorgehen.

[1]) Vgl. hierüber insbesondere Kamerlingh Onnes und Keesom, Die Zustandsgleichung (Enzyklop. d. Math. Wissensch., Bd. V 1, Heft 5), worin auf 330 Seiten die Frage in ihrer Gesamtheit behandelt ist.

In der van der Waalsschen Gleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

ist nach Gl. 4 Abschn. 15

$$a = \frac{27}{8} R T_k \cdot b \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

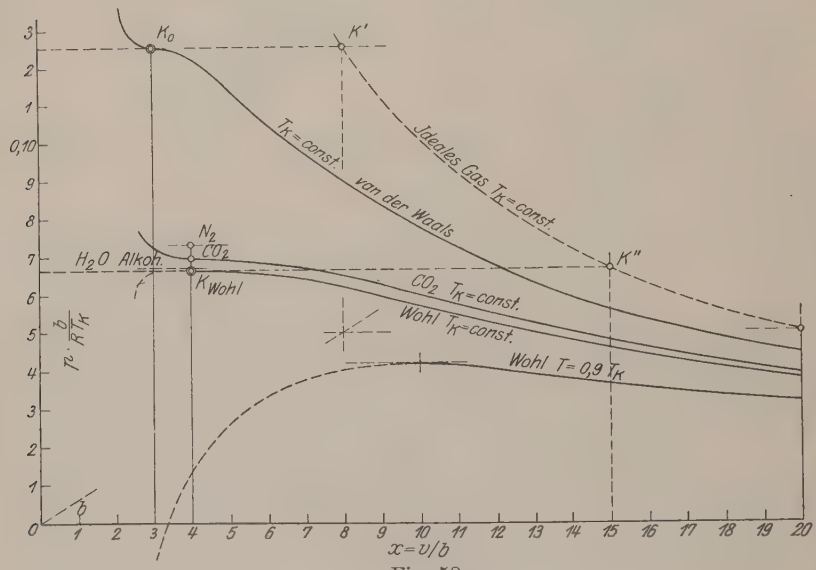


Fig. 58.

Drückt man ferner das Volumen v als vielfaches von b aus

$$v = x \cdot b \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

und setzt a und v aus Gl. 2 und 3 in Gl. 1 ein, so wird

$$p = \frac{RT_k}{b} \cdot \left[\frac{1}{x-1} \cdot \frac{T}{T_k} - \frac{27}{8} \frac{1}{x^2} \right] \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Für die kritische Isotherme ist darin $T/T_k = 1$ und somit

$$p \cdot \frac{b}{RT_k} = \frac{1}{x-1} - \frac{27}{8} \frac{1}{x^2} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Diese Werte, die den Drücken p proportional sind, sind in Fig. 58 als Ordinaten zu x als Abszissen aufgetragen.

Die Lage der Isotherme T_k des idealen Gases nach dem Gesetz

$$p \cdot v = R T_k = \text{konst.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

in Fig. 58 ergibt sich wie folgt.

Beim Drucke $p = p_k$ wäre für das ideale Gas nach Gl. 6 das Volumen

$$v_{id} = \frac{R \cdot T_k}{p_k} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Dagegen ist nach der van der Waalsschen Gleichung für $p = p_k$, $T = T_k$ nach Gl. 7 Abschn. 15

$$v = v_k = \frac{3}{8} \frac{R T_k}{p_k} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Also ist das Verhältnis

$$\frac{v_{id}}{v_k} = s = \frac{8}{3} = 2{,}667 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

In Höhe des kritischen Druckes ist also die Abszisse der Isotherme T_k des idealen Gases das 8/3 fache der Abszisse der van der Waalsschen kritischen Isotherme, womit der Punkt K' bekannt ist. Die Isotherme des idealen Gases ist eine gleichseitige Hyperbel durch K'. Nach Gl. 5 Abschn. 15 ist ferner

$$v_k = 3\,b,$$

also im van der Waalsschen kritischen Punkt K_0 $x = 3$ und im Punkt K' $x = 8$.

Nun haben aber die Versuche mit wirklichen Gasen ergeben, daß das wirkliche kritische Volumen nicht 3/8 des idealen Gasvolumens nach Gl. 7 ist, sondern durchschnittlich nur 4/15 des letzteren. In Wirklichkeit ist also

$$s = 15/4 = 3{,}75, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

anstatt 2,667 wie nach van der Waals.

Um in Fig. 58 die Lage der wirklichen kritischen Punkte zu bestimmen, genügt aber diese Erfahrungszahl noch nicht. Es ist noch eine weitere Erfahrung notwendig darüber, in welchem Verhältnis der wirkliche kritische Druck p_k' zu dem kritischen Punkt p_k nach van der Waals oder nach dem idealen Gasgesetz steht.

Nach Gl. 5 wird im kritischen Punkt nach van der Waals mit $x = 3$

$$p_k \cdot \frac{b}{R T_k} = \frac{1}{8} = 0{,}125, \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

wie in Fig. 58 gezeichnet, also

$$p_k = \frac{R T_k}{8\,b} = \frac{3}{8} \frac{R T_k}{v_k} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (12)$$

Auch dieser Wert stimmt nicht mit der Erfahrung überein. So ist z. B. für CO_2 $T_k = 273 + 31{,}35$, $v_k = 2{,}16/1000$ cbm/kg, $p_k = 75{,}3 \cdot 10000$ kg/qm. Dagegen müßte mit diesen Versuchswerten

von T_k und v_k und der Gaskonstanten $R = 848/44$ nach Gl. 12 sein

$$p_k = 102 \cdot 10000,$$

also bedeutend höher als in Wirklichkeit.

Nach Gl. 10 ist dagegen

$$s = \frac{v_{id}}{v_k} = \frac{15}{4} = \frac{R T_k}{p_k v_k},$$

also

$$p_k = \frac{4}{15} \frac{R T_k}{v_k} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

also $p = 72{,}8$ at für CO_2. Aus der van der Waalsschen Gleichung folgt ferner für $T = 0$ das Volumen $v_0 = b$. Für diesen Wert hat sich jedoch durch Extrapolation der gemessenen Volumina bis $T = 0$ nicht $b = v_0 = v_k/3$ ergeben, sondern

$$b = \frac{1}{4} v_k \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Mit Gl. 13 wird hieraus

$$p_k = \frac{R T_k}{15\, b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

oder

$$p_k \cdot \frac{b}{R T_k} = \frac{1}{15} = 0{,}0667 \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

In Fig. 58 liegt also der kritische Punkt K der wirklichen Gase im Mittel in Höhe der Ordinate 0,0667 und die Abszisse von K ist 4/15 der Abszisse des Punktes K'' der idealen Isotherme.

Für die Kohlensäure ist genauer nach Gl. 7 mit den Versuchswerten von p_k und T_k

$$v_{id} = 7{,}78/1000 \text{ cbm}, \quad \text{also} \quad s = 7{,}78/2{,}16 = 3{,}60$$

(statt 3,75) und daher mit $v_k = 4\,b$

$$p_k \cdot \frac{b}{R T_k} = \frac{1}{4 \cdot 3{,}6} = \frac{1}{14{,}4} = 0{,}0693.$$

Auch dieser Wert ist in Fig. 58 eingetragen. Da mit der Lage von K_{CO_2} und den bekannten Werten von p_k und v_k die Maßstäbe für Druck und Volumen bestimmt sind, so kann auch der Verlauf der kritischen Isotherme der CO_2 nach den bekannten Versuchswerten (Fig. 95, Bd. I) eingetragen werden, wie in Fig. 58. Man erkennt nunmehr, daß die Drücke der wahren kritischen Isotherme bei gleichem Volumen ungefähr um ebenso viel unter denen der Isotherme von van der Waals liegen, wie die Drücke der letzteren unter der idealen Isotherme.

In gleicher Weise wie für CO_2 sind auch für N_2, Äthylalkohol und Wasserdampf die kritischen Punkte in Fig. 58 eingetragen. Alle diese Punkte liegen weit ab von dem kritischen Punkt nach van der Waals.

Es ist an dieser Stelle nicht möglich, auf die sehr große Zahl von Verbesserungsvorschlägen für die van der Waalssche Gleichung einzugehen[1]). Schließlich hat Kamerlingh Onnes unter Verzicht auf eine einfache geschlossene Funktion eine Gleichung für den Gasdruck in Form einer Reihenentwicklung

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \frac{D}{v^5} + \frac{E}{v^7} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

aufgestellt. Darin ist R die gewöhnliche Gaskonstante. B, C, D, E sind Funktionen der reziproken Temperatur und werden selbst wieder in Reihenform dargestellt

$$B = B_1 + \frac{B_2}{T} + \frac{B_3}{T^2} + \frac{B_4}{T^4} + \frac{B_5}{T^6} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Gl. 17 enthält so schließlich eine sehr große Zahl von Konstanten, die für jedes Gas einzeln aus den bekannten Versuchsisothermen bestimmt werden müssen. Führt man die Drücke, Volumina und Temperaturen in vielfachen der kritischen Werte ein, so erhält man für jeden Stoff eine reduzierte Gleichung mit eigenen Konstanten. Wenn das Gesetz der übereinstimmenden Zustände genau gelten würde, so müßten diese Konstanten für die verschiedenen Stoffe gleich sein. Dies ist nicht der Fall. Jedoch ist es immerhin möglich, wie Kamerlingh Onnes gezeigt hat, durch Mittelwertbildung der Konstanten eine mittlere reduzierte Zustandsgleichung zu erhalten, die sich mehr oder weniger nahe dem verschiedenen Verlauf der Isothermen der Einzelstoffe anpaßt. So bedeutungsvoll nun diese Darstellungsweise für die wissenschaftliche Forschung ist, so unbequem ist sie für den technischen Gebrauch. Außerdem läßt sie die Frage offen, ob es nicht doch möglich ist, unter Weiterentwicklung der grundlegenden Betrachtungen und Ansätze von van der Waals einen einfachen geschlossenen Ausdruck zu finden, der das mittlere Verhalten der Einzelstoffe in ähnlicher Weise zutreffend darstellt, wie die mittlere empirische Zu-

[1]) Nach Wohl a. a. O. (Fußbem. S. 120) gewinnt man aus der übersichtlichen Zusammenstellung der Verbesserungsvorschläge auf diesem Gebiet, die 1907 J. P. Kuenen („Die Zustandsgleichung") und 1912 Kamerlingh Onnes und Keesom (Enzyklop. d. Math. Wissensch. V, 1, Die Zustandsgleichung) gegeben hatten, den entmutigenden Eindruck, daß die vorliegenden Verhältnisse ganz außerordentlich kompliziert sein müssen. Zu dem gleichen Ergebnis führen nach Wohl die Arbeiten von van der Waals und seiner Schüler, die den Anschluß an die beobachteten Werte durch Ausgestaltung der Größen a und b zu Volumen- bzw. Temperaturfunktionen oder Einführung von Scheinassoziation der Moleküle suchen.

standsgleichung von Kamerlingh Onnes. Dieses Ziel scheint nun von A. Wohl erreicht zu sein[1]).

Unter Beachtung der beiden erfahrungsmäßigen Tatsachen, daß das kritische Volumen durchschnittlich 4/15 des durch R, T_k und p_k bestimmten idealen Gasvolumens ist und daß die van der Waalssche Konstante b, die in enger Beziehung zum Eigenvolumen der Moleküle steht, gleich $v_k/4$ ist, hat Wohl die Zustandsgleichung aufgestellt

$$\left(p - \frac{c}{v^3}\right)(v - b) = RT - \frac{a}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

oder

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{c}{v^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19\,a)$$

Nach der van der Waalsschen Gleichung ist dagegen

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

In den beiden Gleichungen setzt sich der Gasdruck aus mehreren Anteilen zusammen. Der Anteil

$$p_I = \frac{RT}{v - b}$$

ist der durch das Eigenvolumen der Moleküle beeinflußte kinetische Druck der Moleküle auf die die Gasmasse einschließenden Wände, in beiden Gleichungen identisch. Der Anteil

$$p_{II} = \frac{a}{v^2} \text{ in Gl. 20} \quad \text{bzw.} \quad p_{II} = \frac{a}{v(v - b)} \text{ in Gl. 19 a}$$

stellt den inneren Druck dar, der durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle bei kleinem spez. Volumen, also geringem Abstand der Moleküle voneinander, entsteht und der den kinetischen Druck in seiner Wirkung nach außen vermindert. Auch dieser Wert ist in beiden Gleichungen ähnlich ausgedrückt, jedoch nur bei verhältnismäßig großen Werten von v zahlenmäßig gleich groß (wenn b klein gegen v ist), vorausgesetzt daß die Anziehungskonstante a bei Wohl den gleichen Wert besitzt wie bei van der Waals[2]). In der Nähe des kritischen Zustandes ist dagegen p_{II} nach Wohl

---

[1]) A. Wohl, Untersuchungen über die Zustandsgleichung (Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig). Zeitschr. f. Physikal. Chemie 1914 und 1921.

[2]) Nach Wohl wird (vgl. die Gleichungen 22 oben) $a = \frac{32}{75}\frac{R^2 T_k^2}{p_k}$, nach van der Waals $a = \frac{27}{64}\frac{R^2 T_k^2}{p_k}$, also fast genau gleich groß, was mit Rücksicht auf die Bedeutung von a sehr bemerkenswert ist.

größer als nach van der Waals, weil $v \cdot (v - b) < v^2$ ist. Der Anteil

$$p_{III} = \frac{c}{v^3} \text{ in Gl. 19a}$$

endlich fehlt bei van der Waals. p_{III} stellt, da es positives Vorzeichen hat, eine Erhöhung des Druckes gegenüber dem gewöhnlichen kinetischen Druck dar und kommt der Wirkung von abstoßenden Kräften zwischen den Molekülen gleich[1]).

Der kritische Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß die kritische Isotherme im kritischen Punkt eine wagrechte Tangente besitzt, also mindestens zwei Schnittpunkte der Kurve und der Parallelen $p_k =$ konst. zusammenfallen. Da Gl. 19 vom vierten Grad nach v ist, so gehören zu einem bestimmten Wert von p vier Werte von v, nämlich die vier Wurzeln der nach v aufgelösten Gleichung. Nimmt man nach Wohl an, daß im kritischen Punkt alle vier Wurzeln gleich groß sind, so ergibt sich, wie bei van der Waals, ein bestimmter Zusammenhang zwischen den Konstanten a, b, c und den kritischen Werten p_k, v_k, T_k, wie folgt. Schafft man aus Gl. 19a die Brüche mit v weg, so ergibt sich mit $T = T_k$, $p = p_k$ die Gleichung vierten Grades in der Form

$$v^4 - \left(\frac{R T_k}{p_k} + b\right) v^3 + \frac{a}{p_k} v^2 - \frac{c}{p_k} \cdot v + \frac{b c}{p_k} = 0 \quad . \quad . \quad (21)$$

Sollen alle vier Wurzeln dieser Gleichung gleich v_k sein, so müssen in dem Ausdruck

$$v^4 - 4 v_k v^3 + 6 v_k^2 v^2 - 4 v_k^3 v + v_k^4 = (v - v_k)^4 = 0$$

die Koeffizienten gleicher Potenzen von v gleich groß sein wie in Gl. 21. Daher wird

$$4 v_k = \frac{R T_k}{p_k} + b, \quad 6 v_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad 4 v_k^3 = \frac{c}{p_k}, \quad v_k^4 = \frac{b c}{p_k}$$

und daraus

$$a = 6 v_k^2 p_k; \quad b = \frac{1}{4} v_k; \quad c = 4 v_k^3 \cdot p_k; \quad \frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{15}{4} = 3{,}75 \quad (22)$$

Setzt man in Gl. 19a, wie bei van der Waals

$$\mathfrak{p} = p/p_k, \quad \mathfrak{v} = v/v_k, \quad \mathfrak{t} = T/T_k, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

so lautet die Wohlsche Gleichung in reduzierter Form

$$\mathfrak{p} = \frac{15\,\mathfrak{t}}{4\,\mathfrak{v} - 1} - \frac{24}{\mathfrak{v}(4\,\mathfrak{v} - 1)} + \frac{4}{\mathfrak{v}^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

[1]) Wohl erklärt diese Kraftwirkung mit der gegenseitigen Rotationsbehinderung der Moleküle bei kleinem spez. Volumen.

Um die kritische Isotherme nach Wohl in Fig. 58 eintragen zu können, müssen in Gl. 19a, wie oben in der van der Waalsschen Gleichung, die Größen a und c durch b ausgedrückt werden. Aus den Gleichungen 22 folgt

$$a = \frac{32}{5} R T_k b, \qquad c = \frac{64}{3{,}75} R T_k b^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Mit diesen Werten und

$$v = x \cdot b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

wird aus Gl. 19a

$$p \cdot \frac{b}{R T_k} = \frac{1}{x-1} \frac{T}{T_k} - \frac{32}{5} \frac{1}{x(x-1)} + \frac{64}{3{,}75} \frac{1}{x^3} \quad . \quad (27)$$

Nach dieser Gleichung mit $T/T_k = 1$ ist in Fig. 58 die kritische Isotherme eingetragen. Der kritische Punkt liegt bei $v_k = 4\,b$, also $x = 4$; seine Ordinate wird aus Gl. 27 mit diesem Wert von x

$$p_k \cdot \frac{b}{R T_k} = \frac{1}{15} = 0{,}0667 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Der kritische Punkt nach der Wohlschen Gleichung fällt also zusammen mit der mittleren Lage des kritischen Punktes für die normalen Stoffe nach den Versuchen.

Im Gebiet des überhitzten Dampfes und im Gasgebiet schließt sich, wie Fig. 58 zeigt, die Wohlsche kritische Isotherme genau dem Verlauf der kritischen Isotherme der Kohlensäure an, die ein mittleres Verhalten zeigt. Die Wohlsche Gleichung stellt also die kritische Isotherme, angefangen vom idealen Gasgebiet bis zum kritischen Punkt in vortrefflicher Übereinstimmung mit der Wirklichkeit dar[1]).

Links vom kritischen Punkt fällt die Wohlsche kritische Isotherme, allerdings zunächst äußerst langsam, da der kritische Punkt ein vierfacher Punkt ist. In Wirklichkeit steigt jedoch die kritische Isotherme in diesem Gebiet, da es sich um die Verdichtung von tropfbarer Flüssigkeit handelt, rasch an. Von hier ab versagt also die Wohlsche Gleichung mit konstantem a, b und c, und zwar aus dem Grunde, weil die Größe b im Flüssigkeitszustand nicht mehr vom Druck unabhängig sein kann, insofern in diesem Zustand nicht nur der Zwischenraum zwischen den Molekülen, sondern auch das Molekülvolumen selbst bei der Zusammendrückung vermindert wird[2]).

---

[1]) Dies ergibt sich auch aus der von Wohl nachgewiesenen guten Übereinstimmung mit der kritischen Isotherme von Kamerlingh Onnes.

[2]) Nach Wohl, a. a. O. hat schon Clausius darauf hingewiesen, daß die allgemeinen kinetischen Überlegungen, auf denen die Theorien der Zustandsgleichung beruhen, für die genaueren Zustandsbedingungen kleiner Volumina nicht mehr zutreffen können. Man darf daher aus dem abweichenden Verlauf der kritischen Isotherme für Werte $v < v_k$ nicht den Schluß ziehen, daß die Wohlsche Gleichung mit konstantem b im Gasgebiet einen grundsätzlichen

Im Gasgebiet, wo die Zwischenräume zwischen den Molekülen noch groß sind gegenüber den Moleküldurchmessern, ist dies nicht der Fall und Wohl nimmt daher für $p < p_k$, $b = \text{konst.} = v_k/4$. Dagegen ist der Anziehungskoeffizient a auch in diesem Gebiet keine Konstante. Er ändert sich vielmehr mit der Temperatur, ob man nun die van der Waalssche, die Wohlsche oder eine andere Form der Zustandsgleichung annimmt. Wohl findet, daß die schon von Rankine angenommene umgekehrte Proportionalität von a mit der reduzierten Temperatur für die mittlere Zustandsgleichung ausreicht und setzt daher bei der Temperatur T

$$a = a_0 \cdot \frac{T_k}{T} = \frac{a_0}{t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (29)$$

Ebenso findet Wohl, daß der Abstoßungskoeffizient c eine Funktion der Temperatur ist und setzt für die mittlere Zustandsgleichung

$$c = c_0 \cdot \left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{4}{3}} = \frac{c_0}{t^{\frac{4}{3}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (30)$$

Die Wohlsche Zustandsgleichung lautet also mit diesen Werten von a und c für die beliebige Temperatur T

$$\boldsymbol{p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_0}{v(v-b)} \cdot \frac{T_k}{T} + \frac{c_0}{v^3}\left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{4}{3}}} \quad \ldots \quad (31)$$

Darin haben a_0 und c_0 die durch Gl. 22 ausgedrückten Werte. In der Form der Gleichung 27, die nur für $T = T_k$ gilt, wird

$$\frac{b}{RT_k} p = \frac{1}{x-1} \cdot \frac{T}{T_k} - \frac{32}{5} \cdot \frac{1}{x(x-1)} \cdot \frac{T_k}{T} + \frac{64}{3{,}75} \cdot \frac{1}{x^3}\left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{4}{3}} \quad (32)$$

Nach dieser Gleichung ist in Fig. 58 die Isotherme für $T/T_k = 0{,}9$ eingetragen. Sie endigt praktisch an der Sättigungsgrenze. Der aufsteigende Ast im Gebiet des feuchten Dampfes ist bis zum höchsten Punkt stabil, wie im Abschn. 16 bei der van der Waalsschen Gleichung.

Die Zustandsgleichungen der Einzelstoffe müssen, wie die Versuche zeigen, mehr oder weniger von der mittleren Zustandsgleichung abweichen. Es lassen sich drei Hauptgruppen von Stoffen unterscheiden:

1. Die einatomigen und zweiatomigen Gase mit sehr tiefen kritischen Temperaturen, an deren äußerster Grenze Helium und Wasserstoff stehen.

Widerspruch enthalte. Mit einem vom Druck abhängigen b wird nach Wohl schon nach dem ersten a. a. O. dafür gegebenen Ansatz auch im Flüssigkeitsgebiet ein richtiger Verlauf der kritischen Isotherme erhalten.

2. Die normalen Stoffe (insbesondere Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen und Ester).
3. Die assoziierten Stoffe, zu denen insbesondere Wasser und Alkohol rechnen.

Wohl findet, daß die Temperaturabhängigkeit von a von Helium bis zum Wasserdampf zunimmt, und setzt

für die Stoffe zu 1. $$a = a_0 \cdot e^{\frac{T_k}{T} - 1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (33)$$

„ „ „ „ 2. $$a = a_0 \cdot e^{\ln \frac{T_k}{T}} = a_0 \cdot \frac{T_k}{T} \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

„ „ „ „ 3. $$a = a_0 \cdot e^{\frac{T_k}{T} \ln \frac{T_k}{T}} = a_0 \cdot \left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{T_k}{T}} \quad \ldots \quad (35)$$

Dagegen wird gesetzt $c = c_0 \left(\frac{T_k}{T}\right)^2$ für Gruppe I, $c - c_0 = \text{konst.}$ für Gruppe III.

Führt man diese Funktionen in Gl. 19a ein, so erhält man die Zustandsgleichung für die entsprechende Stoffgruppe.

Für den Wasserdampf wird also z. B.

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_0}{v(v - b)} \cdot \left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{T_k}{T}} + \frac{c_0}{v^3} \quad \ldots \quad (36)$$

giltig vom Gaszustand bis zum kritischen Punkt.

In Gl. 36 ist (für p in kg/qm) nach Wohl zu setzen

$$R = 47{,}07\,, \quad T_k = 646{,}3\,, \quad p_k = 222\,, \quad v_k = 0{,}003656\,,$$

wobei $s = 3{,}75$ gesetzt ist, entsprechend der mittleren Wohlschen Zustandsgleichung für die kritische Isotherme[1]). Ferner ist

$$b = v_k/4 = 0{,}0009\,, \quad a_0 = 6\, v_k^2\, p_k = 177{,}8\,, \quad c_0 = 4\, v_k^3\, p_k = 0{,}433\,.$$

In der Form von Gl. 27 wird

$$p \cdot \frac{b}{R T_k} = \frac{1}{x - 1} \frac{T}{T_k} - \frac{32}{5} \frac{1}{x(x-1)} \cdot \left(\frac{T_k}{T}\right)^{\frac{T_k}{T}} + \frac{64}{3{,}75} \frac{1}{x^3} \quad (36\text{a})$$

mit $x = v/b$.

Wohl hat Gl. 36 an der Sättigungsgrenze durch Vergleich mit den vom Verfasser aufgestellten Dampftabellen bis zum kritischen Punkt geprüft und folgendes Ergebnis erhalten:

---

[1]) Verf. hat in Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1911 abgeleitet (vgl. Abschn. 63) $v_k = 0{,}0029$ cbm/kg, was mit den dort angegebenen Werten $p_k = 224{,}2$, $T_k = 647$ auf $s = 4{,}68$ führt. Nach Young (Kuenen, Eigenschaften der Gase S. 234) liegt für die assoziierenden Stoffe s zwischen 4 und 5 (Äthylalkohol $s = 4{,}03$, Methylalkohol $s = 4{,}56$. Essigsäure $s = 4{,}99$), so daß der Wert $s = 4{,}68$ wahrscheinlicher erscheint als $s = 3{,}75$.

$t_s =$	50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°
	250°	300°	350°	360°	370°.			
$p_{s\,\text{ber.}} =$	0,126	0,394	1,034	2,366	4,864	9,119	15,80	
	25,74	39,91	88,00	169,5	190,0	211,9 at.		
$p_{\text{Tab.}} =$	0,126	0,394	1,033	2,366	4,850	9,094	15,83	
	25,97	40,48	87,41	168,1	189,6	213,7 at.		

Die Übereinstimmung ist sehr bemerkenswert. Die Prüfung der Wohlschen Zustandsgleichung für den Wasserdampf in dem am genauesten bekannten Heißdampfgebiet von 1 bis 30 at und 100 bis 500° steht noch aus.

16. Überhitzte Flüssigkeit und unterkühlter Dampf.

Es ist unter gewissen Umständen möglich, eine tropfbare Flüssigkeit, z. B. Wasser, auf eine höhere Temperatur, als die ihrem Druck entsprechende Siedetemperatur t_s zu erhitzen, ohne daß sich Dampf bildet. Flüssigkeit in solchem (nicht normalen) Zustand heißt überhitzt. Andererseits ist es auch unter gewissen Umständen möglich, Sattdampf unter die seinem Druck entsprechende Siedetemperatur abzukühlen, ohne daß sich Feuchtigkeit bildet; der Dampf heißt in diesem Zustande unterkühlt.

Technische Beispiele für diese abnormalen Zustände sind die Ausströmung von heißem Wasser, wobei dieses sich weitaus nicht bis auf die dem Gegendruck (bzw. Mündungsdruck) entsprechende Siedetemperatur abkühlt; ferner die Erhitzung ruhigen, von gasförmigen und festen Beimengungen freien Wassers über die Siedetemperatur; für den anderen Fall die Ausströmung von ursprünglich trockenem oder mäßig überhitztem Dampf, der nicht immer die Feuchtigkeit annimmt, die der normalen adiabatischen Ausdehnung entspricht. Eine sehr wichtige Rolle spielt diese Erscheinung auch bei der Wolken-, Nebel- und Regenbildung in der Atmosphäre.

Die Möglichkeit und die Begrenzung solcher Zustände erhellt aus dem eigentümlichen Verlauf der homogenen Isothermen im Sättigungsgebiet des p, v-Diagramms, Abschn. 15 und Taf. I. Der absteigende Ast AA_0, Fig. 59, stellt den Zustand überhitzter Flüssigkeit, der aufsteigende BB_0 den des unterkühlten Dampfes dar. Beide Zustände sind stabil, weil auf AA_0 dem abnehmenden Druck zunehmendes Volumen, auf BB_0 dem zunehmenden Druck abnehmendes Volumen entspricht, und von beiden Ästen sind Teile durch Versuche nachgewiesen. Der Ast A_0B_0 stellt labile Gleichgewichtszustände dar, bei denen abnehmendem Druck abnehmendes (statt wie im natürlichen Falle elastischer Flüssigkeiten zunehmendes) Volumen entspricht[1]). Die Zustände längs A_0B_0 sind daher so gut wie unmöglich; für die Wirklichkeit kommen nur die Äste AA_0 und BB_0 in Betracht.

[1]) Nach Kamerlingh Onnes und Keesom, Die Zustandsgleichung.

Siedeverzug. Eine Zustandsänderung längs AA_0 ist die Fortsetzung der Kurve DA der elastischen isothermischen Ausdehnung der Flüssigkeit. Wird diese, die bei A unter dem Siededruck steht und die Siedetemperatur t besitzt, vom Siededruck mehr und mehr entlastet, so dehnt sie sich von A bis A_1 aus von v_n auf v'_n. Dabei muß ihre Temperatur durch Zufuhr von Wärme aus einer Umgebung mit der Temperatur t konstant erhalten werden. In A_1 ist ihre Temperatur immer noch t, während sie bei normalem Flüssigkeitszustand dem kleineren Druck entsprechend gleich der diesem Druck zugehörigen tieferen Siedetemperatur t' sein müßte. Die Flüssigkeit ist also in A_1 um $t - t'$ überhitzt. Diese Zustandsänderung läßt sich nur bis A_0 fortsetzen, dort wird der Zustand fast plötzlich labil und die geringste Störung löst die bis dahin unterdrückte Verdampfung aus. Die höchste mögliche Überhitzung wäre demnach $t - t_0$, wenn t_0 die dem Druck p_0 bei A_0 entsprechende Siedetemperatur ist. In weiterer Entfernung vom kritischen Zustand liegen die Punkte A_0 sehr tief (p_0 kann selbst negativ werden!) und daher kann die Entlastung in solchen Fällen sehr weitgehend sein, ehe die plötzliche Verdampfung einsetzt.

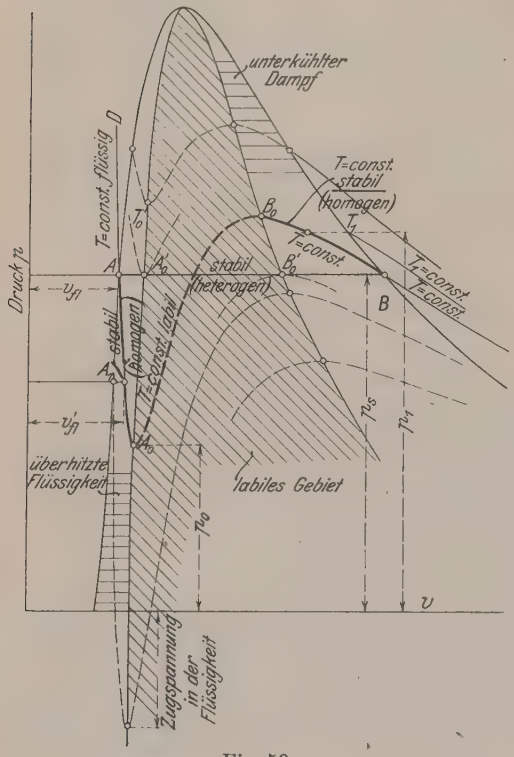


Fig. 59.

Ein Siedeverzug kann nach Fig. 59 noch auf andere Weise zustande kommen. Führt man der dampffreien Flüssigkeit von der Siedetemperatur (Punkt A) Wärme unter dem konstanten Siededruck zu (wie im normalen Falle der Verdampfung), so kann sich die Flüssigkeit überhitzen, ohne zu verdampfen. Bei dieser Zustandsänderung AA_0' werden nacheinander die absteigenden Äste homogener Isothermen mit immer höheren Temperaturen geschnitten; die Schnittpunkte entsprechen sämtlich stabilen Zuständen. Erst bei A_0', wo die homogene Isotherme t_0' die Wagerechte durch A berührt, beginnen die Zustände labil zu werden, und hier wird plötzlich die

Verdampfung in der ganzen Masse einsetzen. Die größtmögliche Überhitzung ist $t_0' - t$.

In Kesseln ist dieser Vorgang nur bei mangelndem Wasserumlauf denkbar[1]), also etwa bei einem still gesetzten Kessel, der aus dem noch heißen Mauerwerk Wärme aufnimmt, oder beim Wiederanheizen eines still gesetzten, noch unter Druck stehenden Kessels, solange nicht gespeist oder Dampf entnommen wird. Wie hoch der Druck bei der plötzlichen Auslösung der Verdampfung steigen kann, hängt von einer Reihe von Umständen ab: wie hoch die Überhitzung des Wassers im Augenblick vor der Auslösung und wie groß die überhitzte Wassermenge im Verhältnis zur ganzen war, wie groß der Dampfraum im Verhältnis zum Flüssigkeitsraum ist, in welchem Zustandsgebiet (verglichen mit dem kritischen Zustand) sich die Flüssigkeit befindet.

Wäre z. B. Wasser unter einem Druck von 8 at abs., also normal rd. 170°, um 30° überhitzt und es wäre kein Dampfraum vorhanden, wie hoch würde bei der Auslösung der Druck steigen?

Die innere Energie ist vor und nach der Auslösung die gleiche. Vor der Auslösung ist sie um 30 c_p, also rd. 30 Cal. größer als an der Grenzkurve, wo sie rd. $q = 171{,}2$ Cal. beträgt. Nach der Auslösung ist also die ganze Energie, wie vorher, $171{,}2 + 30 = 201{,}2$ Cal. Wird nun der etwa sich bildende Dampfraum vernachlässigt, so hat man Wasser vom normalen Siedezustand, dem bei einer inneren Energie von 201,2 Cal. ein Siededruck von **rd. 15,2 at** und eine Temperatur von etwa 198° entspricht.

Ist ein Dampfraum vorhanden, so wird die Drucksteigerung geringer, weil ein Teil der Wärme zur Dampfbildung verbraucht wird. Ist z. B. der Dampfraum gleich dem Wasserraum, so erhält man auf jedes Kilogramm Wasser rd. 1,1 l Dampf, dessen Gewicht bei einer vorläufig auf 14 at angenommenen Drucksteigerung $0{,}0011 \cdot (\gamma_{14} - \gamma_8) = 0{,}0011 \cdot (6{,}935 - 4{,}082) = 0{,}00314$ kg beträgt und dem eine Verdampfungswärme von ca. $0{,}00314 \cdot 480 = 1{,}5$ Cal. entspricht. Anstatt 201,2 Cal. enthält somit die Flüssigkeit nur $201{,}2 - 1{,}5 = 199{,}7$ Cal. und hat demnach einen Druck von rd. 14,8 at. Selbst bei diesem großen Dampfraum ist die Drucksteigerung noch wenig anders als beim Dampfraum Null.

Wie groß der Druck höchstens werden kann, hängt von der höchsten möglichen Überhitzungstemperatur ab. Diese läßt sich nur schätzen, wenn man den Verlauf der homogenen Isothermen annähernd kennt, oder experimentell ermitteln. Nach Dufour[2]) sollen Wassertropfen, die in einem Ölgemisch schweben, bis 178° (unter atmosph. Druck?) erhitzt, also um 78° überhitzt werden können.

Die Siedeverzüge sind früher für Dampfkesselexplosionen verantwortlich gemacht worden. Heute ist man der Ansicht, daß dies unzutreffend ist, da bei den sehr sorgfältigen Untersuchungen, die nach jedem derartigen Vorkommnis angestellt werden, ganz andere Ursachen nachgewiesen zu werden pflegen.

Unterkühlter Sattdampf. Eine Zustandsänderung nach BB_0, Fig. 59 und 60, kommt zustande, wenn bei isothermischer Zusammendrückung des in B trocken gesättigten Dampfes das teilweise Kondensieren, wie es dem normalen Hergang entspricht, verhindert wird.

[1]) Ob solche Zustände wirklich in Kesseln auftreten, muß hier ganz dahingestellt bleiben.

[2]) Chwolson, Physik, II, S. 640.

Man hat durch unmittelbare Versuche gefunden, daß Kondensation im Inneren einer Dampfmasse an das Vorhandensein von Staubteilchen, sog. „Kondensationskernen", gebunden ist und daß also in einer Dampfmasse, in der solche „Kerne" fehlen, auch dann keine Kondensation eintritt, wenn die bekannten Bedingungen für Druck, Temperatur und Volumen erfüllt sind. Diese Kerne brauchen nicht meßbare Größe zu besitzen und können so klein sein, daß sie selbst mikroskopisch nicht nachweisbar sind. Sie können auch aus Molekülen von solchen gasförmigen Beimengungen bestehen, die wie Ammoniakgas hygroskopische Eigenschaften besitzen. Auch elektrisch geladene Gasteilchen, „Gasionen", können als Kerne wirken.

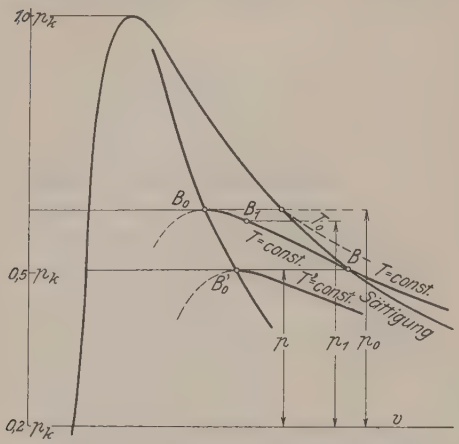


Fig. 60.

Die Erscheinungen sind besonders von Wilson und J. J. Thomson untersucht worden. In anschaulicher Weise wird darüber in der Zeitschrift Engineering folgendes berichtet[1]). „Wenn feuchte Luft, die elektrisierte Teilchen enthält, plötzlich abgekühlt wird, wird jedes Teilchen der Kern eines Wassertropfens, und das Gemenge aus Feuchtigkeit und elektrisierten Partikeln schlägt sich als dicker Nebel nieder. Um diese Tatsache zu veranschaulichen, warf Thomson auf einen Schirm den Schatten eines Dampfstrahls, der aus einer Mündung in die Luft austrat. Die Mündung wurde mit einer Elektrisiermaschine (Wimshurst) verbunden, und er zeigte, daß, sobald die letztere betätigt wurde, der Schatten des Strahles sehr viel dunkler wurde als er war, solange die Mündung nicht elektrisiert war, wobei die Zunahme der Schwärze einem weiteren Niederschlag von Wasser aus dem Dampf zu verdanken ist. Dann zeigte Prof. Thomson, daß, wenn eine rotwarme Eisenkugel in die Nähe des Strahles gebracht wurde, wieder eine Schwärzung des Schattens eintrat. In diesem Fall, führte er aus, müßte die Kugel von sich aus auf eine Verminderung der Kondensation hinwirken und den Schatten matter machen; dieser Einfluß werde indessen überwogen durch die Tatsache, daß eine solche rotglühende Kugel negativ elektrisierte Teilchen aussende, die als Kondensationskerne wirkten."

Dieser einfache Versuch zeigt auch, daß in dem Dampfstrahl, solange er nicht elektrisiert wurde, die Kondensation, sei es aus Mangel an Kernen oder wegen der Kürze der Zeit, nicht in dem Umfang auftrat, wie es eigentlich der Abkühlung des Strahles infolge der adiabatischen Expansion entsprach. Denn durch die Elektrisierung wird die Kondensation nur ausgelöst, oder es wird eine thermodynamisch unvollständige Kondensation zeitlich beschleunigt. Die Vermutung[2]), daß gewisse, sonst unerklärliche Abweichungen bei Ausströmversuchen durch verzögerte Kondensation bewirkt sein könnten, wird dadurch gestützt.

Eine große Rolle spielt die Unterkühlung des Wasserdampfes bei den Vorgängen in der Atmosphäre[3]).

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß unterkühlter

[1]) Engineering 1913, S. 300, J. J. Thomson, The structure of the atom.
[2]) Engineering 1913, S. 37, Some suggested errors in nozzle experiments.
[3]) Hierüber vgl. die sehr interessanten Darlegungen in A. Wegener, Die Thermodynamik der Atmosphäre, S. 69f. und 241f.

Wasserdampf unter gewissen Umständen existenzfähig ist. Der Verlauf der homogenen Isotherme BB_0 zeigt auch, daß er sich bis B_0 im stabilen Gleichgewicht befindet. In einem Punkte B_1 zwischen B und B_0 müßte im normalen Falle die Temperatur, dem Drucke $p_1 > p$ entsprechend, höher sein als bei B. Bei Vermeidung der Kondensation bleibt sie aber bei B_1 unverändert, ist also in B_1 tiefer, als diesem Zustandspunkt bei gewöhnlichem, feuchtem Sattdampf sonst entspricht. Deshalb heißt der Dampf in B_1 unterkühlt. In B_0 erreicht die Unterkühlung ihren größtmöglichen Wert gleich $t_0 - t$, wenn t_0 die dem Höchstdruck p_0 der homogenen Isotherme entsprechende normale Sattdampftemperatur ist. Bei weiterer Zusammendrückung müßte der Druck fallen, der Zustand wird labil und daher praktisch unmöglich.

Auch durch Wärmeentziehung unter dem konstanten Sättigungsdruck kann Unterkühlung bewirkt werden, Strecke BB_0'. Geht man von B nach B_0', so trifft man auf homogene Isothermen von immer tieferer Temperatur, die bis B_0', wo der Scheitel der Isotherme t' berührt wird, stabil sind. Die größtmögliche Unterkühlung auf diesem Wege ist somit $t - t'$.

Auch bei adiabatischer Ausdehnung vom trockenen Sattdampfzustand aus (oder aus dem Überhitzungsgebiet her) kann der Dampf unterkühlt werden, indem die sonst eintretende Kondensation unterbleibt. Diese Adiabate muß steiler verlaufen als die Isotherme, die durch ihren Anfangspunkt geht. Befindet man sich in einem Zustandsgebiet, das weit vom kritischen Punkt entfernt liegt, so folgt die Isotherme ungefähr der Hyperbel $pv = \text{konst.}$ und die Adiabate einer Hyperbel $pv^m = \text{konst.}$, worin für Wasserdampf von 1 bis 10 at nach Abschn. 9 ungefähr $m = 1{,}3$ bis $1{,}33$ sein wird. Die gewöhnliche, unter Kondensation verlaufende Adiabate folgt dagegen bei Sattdampf nach Bd. I dem Gesetz $pv^{1{,}135} = \text{konst.}$, verläuft also wesentlich flacher, und das bei einem bestimmten Druckabfall erreichte Endvolumen der Expansion muß somit bei niederschlagsfreier Ausdehnung kleiner sein, als bei gewöhnlicher. Der Dampf befolgt eben unter solchen Umständen auch im Sattdampfgebiet wesentlich das Heißdampfgesetz. Mit der Zustandsgleichung von van der Waals folgen die Unterkühlungsadiabaten den Gl. 12, 12a und 13, 13a in Abschn. 9b.

Daraus folgt z. B. für die Ausströmung von Dampf aus Mündungen, falls hierbei die Kondensation ganz oder teilweise unterbleibt, daß man mit anfänglich überhitztem Dampf auch dann, wenn dieser beim Austritt eigentlich gesättigt sein sollte, wesentlich die Ausflußmengen und Geschwindigkeiten des am Ende noch überhitzten Dampfes erhält. Selbst bei anfänglich ganz schwach überhitztem Dampf oder trockenem Sattdampf kann dies vorkommen. Nun sind nach Bd. I, Abschn. 64 sowohl die Größtwerte der Ausflußgewichte als die der Ausflußgeschwindigkeiten aus einfachen Mündungen für überhitzten Dampf größer als für

gesättigten. Die Unterkühlung bewirkt also bei anfänglich gesättigtem oder leicht überhitztem Dampf eine Steigerung über diejenigen theoretischen Beträge, die sich für normale Expansion nach den gewöhnlichen Formeln berechnen lassen.

Nun haben Bendemann[1]) und später Loschge[2]) bei ihren mit größter Sorgfalt angestellten Ausflußversuchen mit gesättigtem und überhitztem Wasserdampf mit beiden Dampfarten wesentlich die gleichen Dampfmengen erhalten und Loschge fand außerdem, daß bei Sattdampf die berechenbare größte Ausflußgeschwindigkeit um 12 v. H., bei Heißdampf um 2 v. H. überschritten wurde. Beides erklärt sich zwanglos durch Annahme der Unterkühlung[3]).

17. Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme und den spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und überhitztem Dampf. Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur.

Die spezifischen Wärmen der tropfbaren Flüssigkeit (c_{pf}) und des überhitzten Dampfes (c_{pd}) scheinen auf den ersten Blick in keinem Zusammenhang mit der Verdampfungswärme zu stehen. Die spez. Wärmen beziehen sich ja auf Erwärmung der Körper ohne Änderung des Aggregatzustandes, während die Verdampfungswärme r ausschließlich die Aggregatzustandsänderung umfaßt. Jedoch hängen beide Wertegruppen von der Temperatur ab. Wie man weiß, wachsen die spez. Wärmen der Flüssigkeit und des Dampfes mit der Temperatur, während die Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur abnimmt. Aus dieser gemeinsamen Abhängigkeit von der Temperatur folgen auch gegenseitige Beziehungen der Größen.

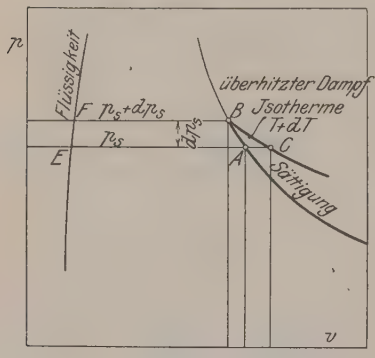


Fig. 61.

Diese Beziehungen sind von besonderer Bedeutung für die Frage der Dampfdruckkurven, die ihrerseits wieder wichtige Grundlagen für die thermodynamische Behandlung der chemischen Reaktionen zwischen gasartigen Körpern bilden. Gleichzeitig wird dadurch die wichtige Frage nach der Abhängigkeit der spez. Wärme c_p des überhitzten Dampfes vom Druck in unmittelbarer Nähe der Sättigung entschieden (Plancksche Gleichung).

Im folgenden wird die Frage in zwei Absätzen behandelt, zuerst (a) unter wesentlich vereinfachten Bedingungen, dann (b) unter Berücksichtigung aller Umstände.

a) Der Dampfdruck ist verhältnismäßig so klein, daß der überhitzte Dampf noch an der Sättigungsgrenze hinreichend genau dem Gasgesetz folgt.

[1]) Forsch.-Arb. 37.

[2]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, S. 60 u. f.

[3]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, S. 1776 ff. enthält eine ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchung über die Frage der Unterkühlung von Stodola. Sehr eingehend wird die gleiche Frage in „Stodola, Die Dampf- und Gasturbine, 5. Aufl." behandelt.

In dem p, v-Diagramm, Fig. 61, ist AB ein sehr kurzes Stück der Grenzkurve auf der Dampfseite. In A sei der Dampfdruck p_s, die Sättigungstemperatur T; in B seien die gleichen Werte $p_s + dp_s$ und $T + dT$. Von A nach B kann man auf der Grenzkurve gelangen, also so, daß unterwegs weder Niederschlag noch Überhitzung auftritt. Man kann aber auch irgendeinen Weg durch das angrenzende Überhitzungsgebiet nehmen, z. B. ACB. Man überhitzt zunächst bei dem Druck p_s den Dampf um so viel, daß seine Temperatur gleich der (höheren) Sattdampftemperatur in B wird (Strecke AC); dann verdichtet man den Dampf isothermisch bis zum Sättigungsdruck $p_s + dp_s$ (Strecke CB).

Nun ist nach Bd. I, Abschn. 95 die Änderung des „Wärmeinhalts bei konstantem Druck" zwischen A und B unabhängig von dem Wege, auf dem der Körper von A nach B gelangt. In A war der Wärmeinhalt

$$i = q + r,$$

seine Änderung bis B ist daher, wenn man an den direkten Weg AB denkt,

$$di = d(q + r).$$

Von A nach C dagegen ändert sich der Wärmeinhalt um $c_{pd}\,dT$, von C nach B bleibt er, da es sich um isothermische Kompression eines Gases handelt, unverändert. Auf dem Wege von A über C nach B ändert sich somit der Wärmeinhalt um

$$di = c_{pd}\,dT,$$

daher hat man

$$d(q + r) = c_{pd}\,dT$$

oder

$$dq + dr = c_{pd}\,dT, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Nun ist aber

$$dq = c_{fl}\,dT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

wenn c_{fl} die spez. Wärme auf der unteren Grenzkurve ist. Diese unterscheidet sich nur sehr wenig von der spez. Wärme c_{pfl} der Flüssigkeit bei konstantem Druck. Daher hat man aus Gl. 1

$$c_{pfl}\,dT + dr = c_{pd}\,dT$$

oder

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pfl} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Die Änderung der Verdampfungswärme für 1^0 Temperaturänderung ist also gleich dem Unterschied der spez. Wärmen (bei konstantem Druck) des überhitzten Dampfes an der Sättigungsgrenze und der tropfbaren Flüssigkeit. Da c_p für die Flüssigkeit bei gewöhnlichen Temperaturen größer ist als für ihren Dampf, so nimmt auch bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen die Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur ab (vgl. z. B. Bd. I, 46). Bei sehr

tiefen Kältegraden kann jedoch das Gegenteil eintreten, Abschn. 18 und Fig. 65.

Beispiel. Für Wasserdampf von 100^0 ist $r = 538{,}7$, von 105^0 $r = 535{,}4$, daher $dr/dT = -3{,}3/5 = -0{,}66$. Ferner ist $c_{pd} - c_{pfl} = 0{,}48 - 1{,}01 = -0{,}53$. Es ist also nur angenäherte Übereinstimmung vorhanden, weil der Dampf bei dieser Temperatur vom Gaszustand ziemlich abweicht.

Für Wasserdampf von 45^0 (rd. 0,1 at) ist dagegen $r = 571{,}3$, für 50^0 $r = 568{,}5$, daher $dr/dT = -2{,}8/5 = -\mathbf{0{,}56}$. Ferner ist $c_{pd} - c_{pfl} = 0{,}45 - 1{,}00 = -\mathbf{0{,}55}$, in guter Übereinstimmung mit dem anderen Wert.

b) Der Dampfdruck ist beliebig hoch (bis zum kritischen Druck).

Der Weg ist ähnlich wie unter a. Vom Sättigungspunkt A kann man nach B durch das Überhitzungsgebiet über ACB gelangen

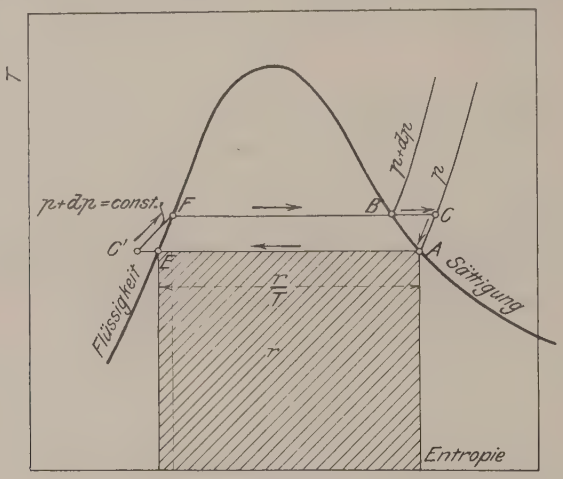


Fig. 62.

(Druckdiagramm Fig. 61, Wärmediagramm Fig. 62). Jedoch bleibt bei der isothermischen Verdichtung nach CB der Wärmeinhalt J nicht mehr, wie unter Geltung des Gasgesetzes, unverändert; nach Abschn. 5b Gl. 18 ändert sich vielmehr J bei $T = \text{konst.}$, $dT = 0$, um den Betrag

$$dJ_T = -AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp_s + Av_s dp_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Da von A nach C die Änderung wie unter a

$$dJ_p = c_{pd} dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

ist, so ändert sich J auf dem Wege ACB im ganzen um

$$dJ = dJ_p + dJ_T$$

$$dJ = c_{pd} dT - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp_s + Av_s dp_s \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Man könnte nun andererseits, wie unter a, auf dem direkten Wege von A nach B gehen, wobei wieder

$$dJ = dq + dr$$

wäre. Diese Formel ist aber nur angenähert richtig, ebenso wie die oben benutzte Beziehung zwischen q und c_{pfl}. Es ist daher zweckmäßiger, anstatt direkt von A nach B zu gehen, den Umweg $AEC'FB$ zu nehmen, wobei sich die genauen Beziehungen ergeben.

Die gesamte Änderung von J auf diesem Wege setzt sich zusammen aus den Änderungen von A bis E, von E bis C', von C' bis F und F bis B.

Bei der Kondensation des Dampfes von A bis E nimmt der Wärmeinhalt ab um die Verdampfungswärme r. Bei der isothermischen Verdichtung der Flüssigkeit nach EC' auf den Druck $p_s + dp_s$ ändert sich J weiter um einen Betrag, der sich aus Gl. 4 ergibt, wenn darin das spez. Volumen σ der Flüssigkeit für das des Dampfes gesetzt wird. Denn Gl. 18 Abschn. 5b gilt auch für die Flüssigkeit. Diese Änderung ist somit

$$-AT\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p dp_s + A\sigma dp_s.$$

Bei der Erwärmung unter dem konstanten Druck $p_s + dp_s$ um dT auf der Strecke $C'F$ ändert sich der Wärmeinhalt um $c_{pfl}dT$ und endlich wächst er bei der Verdampfung unter dem konstanten Druck $p_s + dp_s$ auf der Strecke FB um die Verdampfungswärme $r + dr$. Im ganzen ändert sich also von A über C' nach B der Wärmeinhalt um

$$-r - AT\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p dp_s + A\sigma dp_s + c_{pfl}dT + r + dr.$$

Diese Änderung muß derjenigen auf ACB nach Gl. 6 gleich sein, weil die Wärmeinhalte in A und B nur von der Lage dieser Punkte abhängen. Man hat also

$$c_{pd}dT - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp_s + Av_s dp_s = -r - AT\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p dp_s + A\sigma dp_s + c_{pfl}dT + r + dr,$$

$$\text{also} \quad \frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pfl} + A(v_s - \sigma)\left(\frac{dp_s}{dT}\right) - AT\frac{dp_s}{dT}\cdot\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p\right].$$

Diese Beziehung kann noch vereinfacht werden, wenn man die Clapeyron-Clausiussche Gleichung einführt, nach der

$$A(v_s - \sigma)\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{T}$$

ist. (Bd. I, Abschn. 103.) Man erhält

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pfl} + \frac{r}{T} - \frac{r}{v_s - \sigma}\cdot\left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p\right]. \quad (7)$$

Aus dieser Gleichung geht die Näherungsgleichung 3 unter a) hervor, wenn man die Ausdehnung $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$ der Flüssigkeit für 1° gegenüber derjenigen $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ des Dampfes vernachlässigt, und ferner $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ nach dem Gasgesetz gleich $R/p = v_s/T$ setzt. Dann wird nämlich der Ausdruck

$$\frac{r}{T} - \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p\right] = \frac{r}{T} - \frac{r v_s}{(v_s - \sigma) \cdot T}.$$

Mit Vernachlässigung von σ gegen v_s wird dieser Wert gleich 0, somit

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pfl}.$$

Bei tiefen Temperaturen oder niedrigen Sättigungsdrücken sind diese Vernachlässigungen ohne wesentlichen Einfluß, weil dann v_s sehr groß gegen σ ist und auch $\partial\sigma/\partial T$ mit der Temperatur abnimmt. Besonders für die tiefsten absoluten Temperaturen wird mit vollem Recht nur die Näherungsgleichung unter a) benutzt (vgl. Abschn. 18).

Die als Planckscke Gleichung bekannte Gl. 7 kann verwendet werden, um die spez. Wärme c_{pd} von überhitztem Dampf an der Sättigungsgrenze aus anderen bekannten Größen zu berechnen.

$$c_{pd} = c_{pfl} + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v_s - \sigma} \cdot \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p\right].$$

Sind sämtliche rechts stehende Werte bekannt, also c_p der Flüssigkeit, r und die Änderung dr/dT von r mit der Temperatur, v_s und σ, sowie die Wärmeausdehnung des Dampfes und der Flüssigkeit für 1°, so ist auch c_{pd} berechenbar.

Beispiel. Wie groß ist c_p für überhitzten Wasserdampf von 8 at abs. an der Sättigungsgrenze?

Nach den Dampftabellen in Bd. I ist für $p = 8$ at, $t = 169{,}6$°, $T = 442{,}6$ $r = 489{,}7$, $v_s = 0{,}2450$, $\sigma = 0{,}0011$. dr/dT folgt aus den Verdampfungswärmen bei 165° und 175° zu $(485{,}8 - 493{,}0)/10 = -0{,}72$. Ferner ist mit der Lindeschen Zustandsgleichung nach den Münchener Versuchen über das Volumen des Wasserdampfes

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{47{,}1}{10000 \cdot 8} + (1 + 0{,}02 \cdot 8) \cdot 0{,}093 \cdot \left(\frac{373}{442{,}6}\right)^3 \frac{1}{442{,}6}$$

$$= \frac{5{,}887}{10000} + \frac{1{,}456}{10000} = \frac{7{,}343}{10000}.$$

Zwischen 100° und 180° wächst nach Hirn das Volumen des Wassers bei konstantem Druck von 1,10149 auf 1,12678 ltr./kg, also durchschnittlich für 1° um $0{,}02529/20 = 0{,}001264$ ltr./kg. Nach Ramsay und Young ist (unter dem jeweiligen Sättigungsdruck) die Änderung im gleichen Temperaturgebiet $1{,}1260 - 1{,}0995 = 0{,}0265$, also für 1° gleich $0{,}0265/20 = 0{,}00133$. Man wird daher

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p \cong \frac{0{,}0013}{1000} \text{ cbm/1°}$$

setzen können.

Die spez. Wärme des flüssigen Wassers ist nach Dieterici (auf der Grenzkurve)

$$c_{fl} = 0{,}9983 - 0{,}0001037\,t + 0{,}000002073\,t^2,$$

woraus für $t = 170^0$ folgt

$$c_{fl} = 1{,}0407.$$

c_{pfl} ist davon nur sehr wenig verschieden.

Man erhält nun mit allen diesen Werten

$$\begin{aligned} c_{pd} &= 1{,}0407 - 0{,}72 - \frac{489{,}7}{442{,}6} + \frac{489{,}7}{0{,}2450 - 0{,}0011}\cdot\left[\frac{7{,}343}{10000} - \frac{0{,}013}{10000}\right] \\ &= 1{,}0407 - 0{,}72 - 1{,}104 + 1{,}470 \\ &= 0{,}687. \end{aligned}$$

Nach den Münchener Messungen ist nur $c_p = 0{,}58$. Zu dieser Frage vgl. auch M. Jakob, Z. d. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1980. — Vermutlich ergibt die R. Lindesche Zustandsgleichung $\partial v/\partial t$ zu groß.

17a. Allgemeine Beziehungen zwischen dem Sättigungszustand und dem Flüssigkeits- und Gaszustand.

In Abschn. 13 wurden die Zustandsverhältnisse an der Sättigungs- und Flüssigkeitsgrenze aus der Zustandsgleichung der überhitzten und gasförmigen Körper unter der Annahme hergeleitet, daß außer dem gewöhnlichen, unstetigen Übergang in den gesättigten und flüssigen Zustand auch ein stetiger, durch die Zustandsgleichung (von van der Waals) ausgedrückter Übergang möglich sei (Fig. 55). In diesem Abschnitt handelt es sich um die Aufgabe, die Zustandsgrößen an der Sättigungsgrenze (p_s, T_s, v_s, i_s, S_s) und die Verdampfungswärme r zu bestimmen, wenn die Zustandsverhältnisse einerseits im Gebiet der reinen Flüssigkeit, andrerseits im Gebiet des überhitzten Dampfes aus Versuchen bekannt sind, und nur der gewöhnliche, unstetige Übergang vorausgesetzt wird.

Am einfachsten liegt der Fall, wenn außer der Zustandsgleichung des überhitzten Dampfes zusammengehörige Werte von p_s und T_s aus Versuchen bekannt sind. Dann läßt sich das Volumen v_s aus der Zustandsgleichung errechnen, wenn man für p und T die Sättigungswerte p_s und T_s einführt. Alsdann kann die Verdampfungswärme r aus der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung (Bd. I, 103) mit den zusammenhängenden Werten p_s, T_s, v_s und (dp_s/dT_s) hergeleitet werden. Auf diesem Wege läßt sich umgekehrt auch die Zustandsgleichung nachprüfen, wenn v_s oder r aus unmittelbaren Versuchen bekannt sind.

Sind außer der Zustandsgleichung des überhitzen Dampfes auch die Wärmeinhalte i im überhitzten und flüssigen Zustand durch Versuche bekannt, wie z. B. beim Wasserdampf (Abschn. 9), so kann man daraus nicht nur die zusammenhängenden Werte von p_s, T_s und v_s, sondern auch die Verdampfungswärme r nebst ihrer Abhängigkeit von der Temperatur herleiten[1]), wie folgt. Ist die spezifische Wärme der Flüssigkeit im Siedezustand bekannt, so läßt sich sowohl im T, S, als wie im J, S-Diagramm die Flüssigkeits-

[1]) Eichelberg, Forsch.-Arb. 220.

grenzkurve eintragen (Bd. I, Abschn. 48 u. 69), Fig. 63. Verdampft man die Flüssigkeit von einem beliebigen Punkt A aus bei gleichbleibendem Druck, so wird im T, S-Diagramm diese Zustandsänderung durch eine wagrechte Gerade, im J, S-Diagramm durch eine ansteigende Gerade dargestellt. Die Neigung der letzteren ergibt sich aus der Überlegung, daß die bei einer Änderung der Entropie um ΔS zugeführte Wärme $T \cdot \Delta S$ gleich der Änderung Δi des Wärmeinhalts ist, wie aus dem T, S-Diagramm ersichtlich. Es gilt also

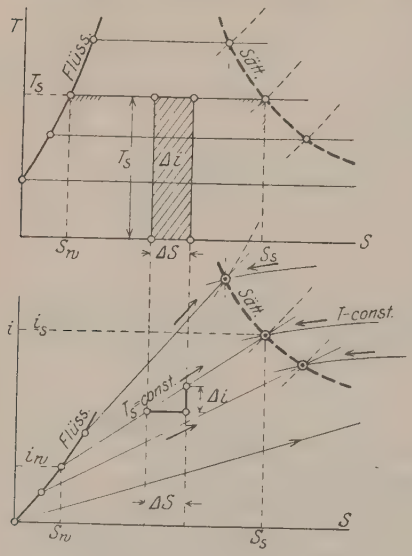


Fig. 63.

$$T_s \cdot \Delta S = \Delta i$$

und daher

$$\frac{\Delta i}{\Delta S} = T_s \quad . \quad . \quad (1)$$

Hiermit ist das ganze von der Flüssigkeitskurve ausgehende Bündel von Geraden gleicher Temperatur T_s (und gleichen, unbekannten Druckes p_s) bekannt.

Im Überhitzungsgebiet seien, wie beim Wasserdampf, die Kurvensysteme gleicher Temperatur und gleichen Druckes ebenfalls bekannt. Wie aus Abschn. 9 hervorgeht, kann die Lage dieser Kurvensysteme gegenüber der Flüssigkeitskurve nur unter der Voraussetzung als bekannt angesehen werden, daß wenigstens für einen Punkt der Sättigungskurve zusammengehörige Werte von p, T und r aus Versuchen bekannt sind. Ist dies der Fall, so erhält man die sämtlichen übrigen Punkte der Sättigungsgrenze, indem man im J, S-Diagramm die einzelnen Geraden feuchten Dampfes gleicher Temperatur mit den zugehörigen Kurven gleicher Temperatur des Überhitzungsgebiets zum Schnitt bringt. Die durch diese Schnittpunkte gehenden Kurven gleichen Druckes geben dann die Sättigungsdrücke an. Die Ordinaten der Schnittpunkte sind die Wärmeinhalte i_s und daraus folgen die Verdampfungswärmen $r = i_s - q$.

Rechnerisch drückt sich dieser Zusammenhang wie folgt aus. Von der Flüssigkeits- bis zur Sättigungsgrenze nimmt der Wärmeinhalt nach dem T, S-Diagramm zu um $(S_s - S_w) \cdot T_s$, er ist also an der Sättigungsgrenze

$$i_w + (S_s - S_w)\, T_s = i_s .$$

Daraus folgt

$$S_w - \frac{i_w}{T_s} = S_s - \frac{i_s}{T_s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Auf beiden Seiten steht die gleiche Zustandsfunktion[1]), links für die Flüssigkeit, rechts für den Dampf. An der Stelle der Zustandstafeln, wo diese Funktion bei gleicher Temperatur für die Flüssigkeit und den überhitzten Dampf gleichen Wert besitzt, ist die Sättigungsgrenze.

Führt man für den Wasserdampf die Ausdrücke Gl. 19 und Gl. 28, Abschn. 9 für i und S in Gl. 2 ein, und für das flüssige Wasser die Werte S_w und i_w nach Bd. I, Absch. 48, so erhält man eine Gleichung, in der die Sättigungswerte p_s und T_s die einzigen veränderlichen Größen sind. Diese Gleichung ist also die Gleichung der Dampfdruckkurve. Führt man ferner in die Gl. 19 für i die zusammengehörigen Werte von p_s und T_s ein, die aus Gl. 2 folgen, so erhält man mit

$$r = i_s - q$$

eine Gleichung, die die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur zum Ausdruck bringt. Weder in dieser Gleichung, noch in der Gleichung für die Dampfdruckkurve ist jedoch der Druck oder die Temperatur explizit enthalten. Eichelberg hat aus ihnen die Zahlenwerte von p_s, T_s und r für den Wasserdampf hergeleitet und in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Versuchswerten gefunden.

18. Dampfdruck über flüssigen und festen Körpern. Verdampfungswärme und Sublimationswärme. Dampfdruckkonstante (Chemische Konstante nach Nernst).

Den gesättigten Dampf irgendeines Stoffes denkt man sich für gewöhnlich entstanden aus der Flüssigkeit von gleicher Temperatur. Zur Temperatur T gehört dann ein ganz bestimmter Druck, der Sättigungsdruck p_s des mit der Flüssigkeit „im Gleichgewicht“[2]) stehenden Dampfes.

Gesättigter Dampf kann aber auch aus dem festen Körper sich entwickeln, ohne daß dieser vorher flüssig wird. Man kann auch diese Erscheinung als Verdampfung bezeichnen, da sie von wesentlich gleicher Art ist. Die unmittelbare Verwandlung des Dampfes in einen festen Körper, also der der Kondensation entsprechende Vorgang, heißt Sublimation.

Bekannt ist z. B. das allmähliche Verschwinden des Schnees bei längeren kaltem Wetter ohne vorheriges Schmelzen; der umgekehrte Vorgang ist die Schneebildung aus Wasserdampf.

Auch beim Sublimationsvorgang entspricht der Temperatur T ein ganz bestimmter Sättigungsdruck des im Gleichgewicht mit seinem festen Körper stehenden Dampfes. Dieser Sublimationsdruck p_s' ist

[1]) Die Plancksche „Charakteristische Funktion für isotherm-isobare Vorgänge“, vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 5. Aufl., S. 117. Ein analytischer Ausdruck dieser Funktion für den überhitzten Wasserdampf wurde erstmals von Eichelberg a. a. O. aufgestellt.

[2]) Über einer Flüssigkeit kann sich vorübergehend auch Dampf von niedrigerem Druck befinden. Dies ist jedoch kein „Gleichgewichtszustand“, weil so lange Flüssigkeit verdampft, bis der Sättigungsdruck im Dampfraum erreicht ist. Von da ab kondensiert in gleichen Zeiten so viel Dampf, als sich neuer Dampf bildet. Darin besteht das „Gleichgewicht“ zwischen Flüssigkeit und Dampf.

aber von dem Dampfdruck p_s über der Flüssigkeit verschieden, wie sorgfältige Versuche, insbesondere mit Eis und unterkühltem Wasser gezeigt haben. Die Notwendigkeit dieses Unterschiedes erhellt aus folgendem.

Nach der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung gilt für den Dampfdruck über flüssigem Wasser

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{v_s - \sigma} \frac{1}{AT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Aber auch für den direkten Übergang des Eises in den Dampfzustand gilt diese Gleichung, wenn man darin die Verdampfungswärme r durch die Sublimationswärme r', das Volumen σ der Flüssigkeit durch das des festen Körpers σ' ersetzt und für v_s das Volumen v_s' des gesättigten Eisdampfs einführt. Die Herleitung der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung in Bd. I, Abschn. 97 bleibt genau die gleiche auch für den festen Körper. Für die Sublimation gilt also

$$\frac{dp_s'}{dT} = \frac{r'}{v_s' - \sigma'} \cdot \frac{1}{AT}.$$

Nun ist die Sublimationswärme größer als die Verdampfungswärme um den Betrag der Schmelzwärme s

$$r' = r + s.$$

Daher gilt

$$\frac{dp_s'}{dT} = \frac{r + s}{v_s' - \sigma'} \cdot \frac{1}{AT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

In Gl. 1 und 2 sind die Werte $v_s - \sigma$ und $v_s' - \sigma'$ nur wenig verschieden, während $r + s$ in Gl. 2 wesentlich größer ist als r in Gl. 1. Für Wasser ist z. B. bei 0^0 $r = 595$, $s = 80$, daher $r + s$ im Verhältnis $675/595 = 1{,}13$ mal größer als r. Im gleichen Verhältnis ist ungefähr dp'/dT größer als dp/dT. Trägt man die Dampfdrücke des festen und flüssigen Körpers als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen auf, so muß man also Kurven erhalten, die für gleiche Werte von T verschiedene Steigung besitzen. Die Kurven können daher nicht zusammenfallen, p_s und p_s' müssen im allgemeinen verschieden sein, wie auch die Erfahrung zeigt.

Die Kurven können sich jedoch schneiden. Nur dort kann der Eisdampfdruck gleich dem Flüssigkeitsdampfdruck sein. Nur bei dieser Temperatur und dem zugehörigen Druck sind dann z. B. Eis, Wasser und Dampf im Gleichgewicht[1]).

Denkt man an Zustände, wo man den gesättigten Dampf mit hinreichender Genauigkeit als Gas behandeln kann (niedrige Drücke und Temperaturen), so können Gl. 1 und 2 vereinfacht werden. σ und σ' werden vernachlässigt und es gilt

$$p_s \cdot v_s = R \cdot T,$$

[1]) Bei $+0{,}0075^0$ und 4,57 mm Druck.

somit

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{r \cdot p_s}{ART^2}$$

oder

$$\frac{1}{p_s}\frac{dp_s}{dT} = \frac{r}{ART^2}$$

oder

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{r}{ART^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

und ebenso für den Sublimationsvorgang

$$\frac{d \ln p_s'}{dT} = \frac{r+s}{ART^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Daraus folgt noch deutlicher, daß die Dampfdruck- und die Sublimationskurve bei allen Temperaturen verschiedene Steigungen besitzen.

Betrachtet man die Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur als gegeben, so kann man Gl. 3 und 4 integrieren. Es wird

$$\ln p_s = \frac{1}{AR} \cdot \int \frac{r\,dT}{T^2} + i \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

und

$$\ln p_s' = \frac{1}{AR} \cdot \int \frac{r+s}{T^2}\,dT + i' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Will man anstatt mit der Gewichtseinheit mit molekularen Mengen (Molen) der Stoffe rechnen, so hat man wegen

$\mathfrak{r} = m \cdot r$ (molekulare Verdampfungswärme)
$\mathfrak{s} = m \cdot s$ (molekulare Schmelzwärme)
$\mathfrak{R} = m \cdot R$, ferner
$AR = \mathfrak{R}_{cal}\ (= 1{,}985)$

$$\ln p_s = \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int \frac{\mathfrak{r} \cdot dT}{T^2} + i \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5a)$$

$$\ln p_s' = \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int \frac{\mathfrak{r}+\mathfrak{s}}{T^2}\,dT + i' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6a)$$

Aus den Gleichungen 5 bis 6a könnten die Dampfspannungen nur berechnet werden, wenn die Verdampfungswärmen r und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, sowie die „Dampfdruckkonstanten“ i und i' bekannt wären. Diese letzteren werden von Nernst, der zuerst ihren Wert für eine große Zahl von Stoffen berechnet hat, wegen ihrer grundlegenden Bedeutung für die chemischen Reaktionen zwischen Gasen auch als „Chemische Konstante“ bezeichnet.

Im folgenden wird es sich wesentlich um diese Werte handeln. Das in den Gleichungen 5 bis 6a auftretende Integral (Gl. 5a)

$$\int \frac{\mathfrak{r} dT}{T^2}$$

zerlegen wir für die weitere Behandlung nach dem Verfahren der teilweisen Integration

$$\int \frac{\mathfrak{r} dT}{T^2} = -\frac{\mathfrak{r}}{T} + \int \frac{d\mathfrak{r}}{T},$$

womit Gl. 5a übergeht in

$$\ln p_s = -\frac{\mathfrak{r}}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int \frac{d\mathfrak{r}}{T} + i \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

oder mit dem gewöhnlichen Logarithmus und $\mathfrak{R}_{cal} = 1{,}985$

$$\log p_s = -\frac{\mathfrak{r}}{4{,}571\, T} + \frac{1}{4{,}571} \int \frac{d\mathfrak{r}}{T} + \mathfrak{C} \quad \ldots\ldots \quad (7a)$$

mit

$$\mathfrak{C} = \frac{i}{2{,}3026}.$$

Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur. Nach Abschn. 17, Gl. 3 ist

$$\frac{dr}{dT} = c_{pd} - c_{pfl} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

worin c_{pd} und c_{pfl} die spezifischen Wärmen des gasförmigen Dampfs und der Flüssigkeit bei konstantem Druck sind. Diese Formel gilt aber nur für Zustände, in denen der gesättigte Dampf nicht merkbar von dem Gaszustand abweicht, als insbesondere für niedere Drücke und Temperaturen. Für die Vorausberechnung chemischer Reaktionen (Abschn. 39) auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems ist aber dies das weitaus wichtigste Gebiet.

Für höhere Drücke und Temperaturen müßte an Stelle von Gl. 8 die Plancksche Gleichung Abschn. 17, Gl. 7 treten.

Aus Gl. 8 folgt durch Integration

$$r - r_1 = \int_{T_1}^{T} (c_{pd} - c_{pfl})\, dT \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

Ist also für irgendeine Temperatur T_1 die Verdampfungswärme r_1 bekannt, so ist sie für jede andere Temperatur T berechenbar, wenn der Verlauf der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf in diesem Temperaturgebiet bekannt ist.

In dieser Hinsicht verhält sich die Verdampfungswärme ganz wie die „Wärmetönung" chemischer Reaktionen (Abschn. 23).

Nach Abschn. 7 zeigen die spezifischen Wärmen der Gase und

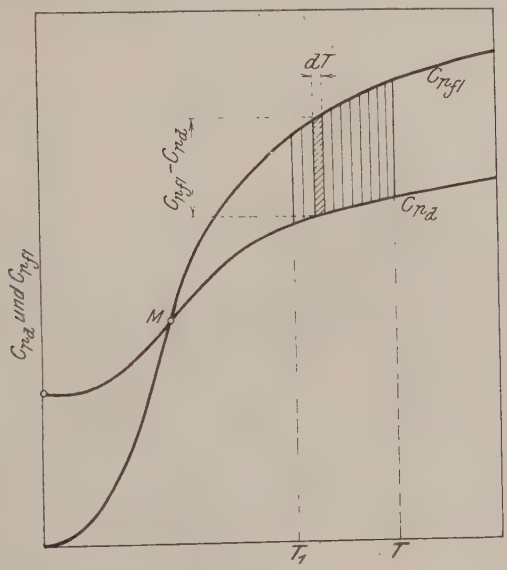


Fig. 64.

Flüssigkeiten einen Verlauf nach Fig. 64 und das Integral

$$\int_{T_1}^{T} (c_{pfl} - c_{pd})\, dT$$

ist der in Fig. 64 schraffierte Flächenstreifen. Nun ist nach Gl. 9

$$r = r_1 - \int_{T_1}^{T} (c_{pfl} - c_{pd})\, dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

Somit nimmt nach Fig. 64 die Verdampfungswärme ab, wenn die Temperatur zunimmt, aber nur in dem Temperaturgebiet, in dem die spezifische Wärme der Flüssigkeit größer ist als die des Dampfes, also von dem Punkte M an aufwärts. Unterhalb M dagegen muß die Verdampfungswärme bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur abnehmen. In M besitzt sie also einen Größtwert.

Hiernach verläuft die Kurve der Verdampfungswärmen wie in Fig. 65. Für $T = 0$ ist $dr/dT = c_{pd}$, weil $c_{pfl} = 0$ ist. Sofern ein einziger Punkt dieser Kurve bekannt ist, kann sie in den Temperaturgebieten, wo die spez. Wärmen bekannt sind, punktweise durch graphische Integration aus Fig. 64 in einfachster Weise berechnet werden. Damit ist in der Hauptgleichung 7 für jede Temperatur auch das erste Glied rechts bekannt, wenn noch $r = m \cdot r$ gesetzt wird, oder

von Anfang an mit den Werten r und (mc_p) für molekulare Mengen gerechnet wurde. Das zweite Glied in Gl. 7 ist der

Wert des Integrals $\int_0^T \frac{dr}{T}$. Mit Gl. 8 wird

$$\int \frac{dr}{T} = \int \frac{c_{pd} - c_{pfl}}{T} dT$$

oder wegen $dT/T = d \ln T$

$$\int \frac{dr}{T} = \int (c_{pd} - c_{pfl}) \cdot d \ln T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Um dieses unbestimmte Integral für irgendeine Temperatur zahlenmäßig bestimmen zu können, wenn der Verlauf der spez. Wärmen nur graphisch, nicht analytisch gegeben ist (wie es im allgemeinen der Fall ist), muß das Integral durch bestimmte Integrale (d. h. Integrale zwischen bestimmten Grenzen) ausgedrückt werden. Allgemein gilt

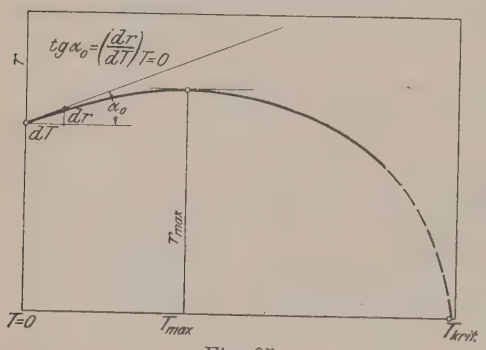


Fig. 65.

$$\int_{T_0}^{T} \frac{dr}{T} = \int_{0}^{T} \frac{dr}{T} - \int_{0}^{T_0} \frac{dr}{T},$$

die bekannte Rechenregel, nach der man ein Integral für bestimmte Grenzen aus dem allgemeinen analytischen Ausdruck des Integrals ermittelt. Daraus folgt für das unbestimmte Integral

$$\int \frac{dr}{T} = \int_{T_0}^{T} \frac{dr}{T} + \int_{0}^{T_0} \frac{dr}{T}.$$

Das bestimmte Integral rechts ergibt sich ohne weiteres aus der graphischen Darstellung; das zweite, unbestimmte Integral rechts läßt sich allgemein ausdrücken, sobald T_0 eine sehr tiefe Temperatur ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Mit Gl. 10 wird

$$\int \frac{dr}{T} = \int_{T_0}^{T} (c_{pd} - c_{pfl})\, d \ln T + \int_{0}^{T_0} (c_{pd} - c_{pfl})\, d \ln T.$$

Trägt man nun als Abszissen die Werte $\ln T$, als Ordinaten die spezifischen Wärmen c_{pd} des Dampfes und c_{pfl} der (ev. unterkühlten)

Flüssigkeit auf, so ergibt sich folgendes für die beiden Integrale. Das erste Integral ist die schraffierte Fläche $F = F_2 - F_1$ zwischen den Kurven c_{pd} und c_{pfl} Fig. 66. Zum Zwecke der Ermittlung des unbestimmten zweiten Integrals

$$\int_{T_0}^{T} (c_{pd} - c_{pfl})\, d\ln T$$

denken wir uns T_0 als eine sehr tiefe Temperatur, etwa unter 10^0 abs.

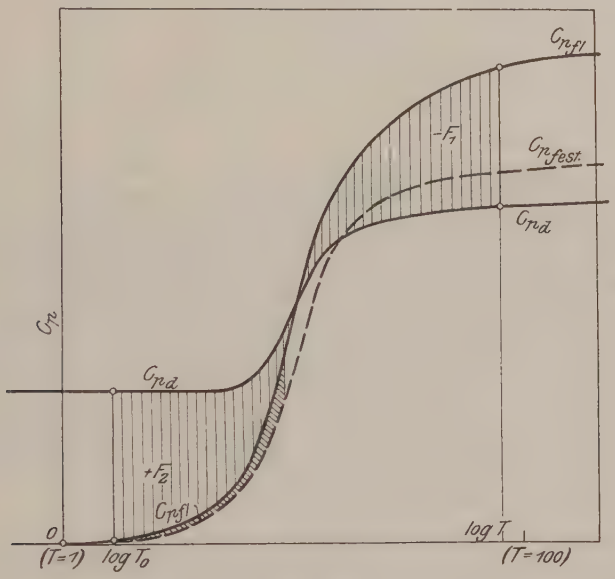


Fig. 66.

Dabei verläuft nach Abschn. 7 die c_{pd}-Kurve geradlinig, während c_{pfl} verschwindend klein[1]) wird.

Dann wird in diesem Gebiet

$$\int (c_{pd} - c_{pfl})\, d\ln T = \int c_{pd} \cdot d\ln T = c_{pd} \cdot \int d\ln T$$

oder $c_{pd} \cdot \ln T$, also für $T = T_0$ gleich

$$c_{pd} \cdot \ln T_0 .$$

Somit wird nun

$$\int_{T}^{T} \frac{dr}{T} = F + c_{pd} \cdot \ln T_0 , \quad \text{oder} \quad \int_{T}^{T} \frac{dr}{T} = \Sigma + (m\, c_{pd}) \cdot \ln T_0 .$$

[1]) Will man die Ergebnisse der Versuche über c_p bei festen Körpern nicht auf unterkühlte Flüssigkeiten (glasartige Körper bei sehr starker Unterkühlung) ausdehnen, so kann man den Sublimationsvorgang statt der Verdampfung in ganz gleicher Weise zugrunde legen und c_{pfest} statt c_{pfl} setzen.

Dafür kann man auch setzen, da $(m\,c_{pd})\cdot \ln T_0$ in Fig. 66 die Rechteckfläche zwischen T_0 und $T=1$ und somit der ganze Ausdruck gleich der Fläche zwischen beiden Kurven Fig. 66 von $T=1$ bis $T=T$ ist,

$$\int_{T=1}^{T} \frac{d\mathfrak{r}}{T} = \int_{T=1}^{T} \frac{d\mathfrak{r}}{T}.$$

Somit wird aus Gl. 7

$$\ln p_s = -\frac{\mathfrak{r}}{\mathfrak{R}_{cal}\cdot T} = \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int_1^T dr/T + i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

oder

$$\log p_s = -\frac{\mathfrak{r}}{2{,}303\,\mathfrak{R}_{cal}\cdot T} + \frac{1}{2{,}303\,\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int_1^T dr/T + \mathfrak{C} \quad \ldots\ldots\ldots (12)$$

Ist nun der Dampfdruck für irgendeine Temperatur bekannt, sowie die Verdampfungswärme und der Verlauf der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf bis zum absoluten Nullpunkt, so läßt sich i berechnen. Hat man i, so kann nach Gl. 11 der Dampfdruck für jede andere Temperatur bestimmt werden, soweit die spezifischen Wärmen bekannt sind (und der Dampf nicht wesentlich vom Gasgesetz abweicht).

In ganz gleicher Weise erhält man für den Sublimationsdruck

$$\log p_s' = -\frac{\mathfrak{r}'}{2{,}303\,\mathfrak{R}_{cal}\cdot T} + \frac{1}{2{,}303\,\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int_1^T dr'/T + \mathfrak{C}' \quad \ldots (13)$$

In Abschn. 38 wird bewiesen, daß die Dampfdruckkonstanten $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}'$ einander gleich sein müssen, auch dann noch, wenn der feste Körper, aus dem sich die Dämpfe entwickeln, eine andere Kristallform besitzt oder amorph ist.

Dieser allgemeine Weg zur Ermittlung der Dampfdruckkonstanten ist nun z. Zt. in den seltensten Fällen beschreitbar, da die Kenntnis der spezifischen Wärmen, besonders bei tiefen Temperaturen, noch unvollständig ist. Nernst hat daher zur Ermittlung der Konstanten, die für die Vorausberechnung chemischer Gasreaktionen unentbehrlich sind, einen Näherungsweg eingeschlagen und eine größere Zahl von Konstanten mit vorläufiger Gültigkeit berechnet.

Mit den Annahmen

$$\mathfrak{r} = (\mathfrak{r}_0 + 3{,}5\,T - \varepsilon\,T^2)\cdot\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$$

und

$$v_s - \sigma = \frac{R\,T}{p}\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)$$

findet Nernst die Dampfdruckformel

$$\log p = -\frac{\mathfrak{r}_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75\log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571}\,T + \mathfrak{C} \quad \ldots\ldots (14)$$

als Näherung für die allgemein gültige obige Gl. 12.

Dampfdruckkonstante (Chemische Konstante) nach Nernst.

Gas	$\mathfrak{C}$ für At	$\mathfrak{C}$ für kg/qcm	Gas	$\mathfrak{C}$ für At	$\mathfrak{C}$ für kg/qcm
H_2	1,6	1,614	CO_2	3,2	3,214
N_2	2,6	2,614	N_2O	3,3	3,314
O_2	2,8	2,814	NH_3	3,3	3,314
Cl_2	3,1	3,714	CH_4	2,5	2,514
CO	3,5	3,514	C_6H_6	3,0	3,014
NO	3,5	3,514	C_2H_2	3,2	3,214
N_2O	3,6	3,614	C_2H_5OH	4,1	4,114

Die vorstehende Zahlentafel enthält eine Reihe von Werten $\mathfrak{C}$ nach Nernst.

Dabei ist zu beachten, daß den Nernstschen Originalwerten der Druck in physikalischen Atmosphären (1 At = 1,033 kg/cm) zugrunde liegt. Um sie auf technische Atmosphären umzurechnen, hat man zu erwägen, daß p für diese Einheit eine 1,033 mal größere Zahl ist, somit $\log p$ um $\log 1{,}033 = 0{,}014$ größer sein muß. Um diesen Betrag hat man die Nernstschen Konstanten zu vermehren. Wird p in kg/qm gemessen, so ist der Zuschlag gleich $\log 10333 = 4{,}014$.

Ferner ist zu beachten, worauf von Nernst besonders hingewiesen wird [1]), daß diese Werte $\mathfrak{C}$, da sie mit Hilfe der angenäherten Dampfdruckformel Gl. 14 gewonnen wurden, auch nur für diese Gleichungsform und die darin enthaltene Konstante 1,75 gelten. Nernst bezeichnet sie deshalb als „konventionelle chemische Konstanten" zum Unterschied von den „wahren chemischen Konstanten", wie sie der genauen Gl. 12 entsprechen. Diese letzteren Werte wurden von Nernst und seinen Schülern aus möglichst genauen Versuchsgrundlagen für Wasserstoff, Argon und Quecksilber bestimmt, wobei sich ergab für

H_2	A	Hg
$\mathfrak{C} = -1{,}23\ (\pm 0{,}15)$	$0{,}75\ (\pm 0{,}03)$	$1{,}83\ (\pm 0{,}03)$.

Sie lassen sich in der allgemeinen Formel

$$\mathfrak{C} = -1{,}608 + 1{,}5 \log m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

mit m als Molekulargewicht, zusammenfassen, eine Formel, die ihrer allgemeinen Form nach zuerst von Sackur aus molekular-theoretischen Betrachtungen mit Hilfe der Quantentheorie abgeleitet worden ist. Die wahren Konstanten $\mathfrak{C}$ wären hiernach durchweg kleiner als die konventionellen.

Beispiel. Berechnung der Dampfdruckkonstanten für Wasserdampf und des Dampfdrucks über Eis.

An diesem Beispiel soll in erster Linie die oben besprochene Methode erläutert werden. Wie im allgemeinen, so fehlt es auch in diesem Falle zur Zeit an ausreichenden Grundlagen in betreff der spezifischen Wärmen. Immerhin werden die in dieser Richtung notwendigen Extrapolationen auf Grund der Nernstschen Forschungen über die spezifische Wärme der festen Körper und der Gase heute wesentlich sicherer. — Um die Dampfdruckkonstante des gasartigen Wasserdampfes zu berechnen nehmen wir an, der Dampf entwickle sich aus Eis von gleicher Temperatur. Wir brauchen zur Berechnung die spezifischen Wärmen des Eises und des Wasserdampfes bei Temperaturen zwischen 0° und -273° C.

Für das Eis liegen Messungen der mittleren spezifischen Wärme c_{pm} zwischen 0° und -78°, 0° und -30°, -1° und -21° vor (Landolt-Börn-

[1]) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes.

stein 1905). Aus diesen Werten, die in Fig. 67 eingetragen und durch eine mittlere Kurve ausgeglichen sind, wurden zunächst auf graphischem Wege die wahren spezifischen Wärmen in diesem Temperaturgebiet ermittelt, Fig. 67, untere Kurve.

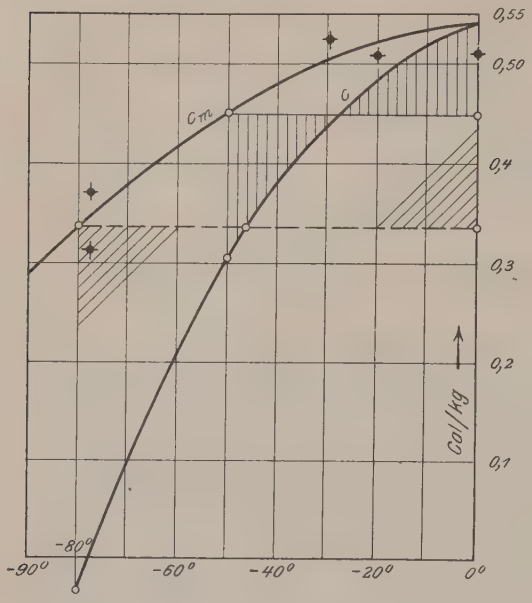


Fig. 67.

Weiter ist bekannt, daß bei festen Körpern, also auch beim Eis, c_p bei $T = o$ bis auf Null abnimmt. Als Änderungsgesetz wurde die Gleichung von Rasch (Abschn. 7) angenommen, die in anderen Fällen einen sehr guten Anschluß an die Versuche ergibt. Es fand sich in der Gleichung

$$\log (m\, c_p) = A - \frac{B}{T}$$

$$A = 1{,}202$$

$$B = 65\,,$$

also

$$\log (m\, c_p) = 1{,}202 - \frac{65}{T}\,.$$

Der Wendepunkt der Eiskurve liegt hiernach gemäß Abschn. 7 bei etwa $T = 75^0$ abs. Die Molekularwärmen nach dieser Gleichung gehen aus nebenstehender Tabelle hervor; die Kurve ist in Fig. 68 aufgetragen.

Molekularwärmen des Eises bis zum absoluten Nullpunkt.

T	10	20	30	40	50	60	75	90	100	120	150	175
$m\, c_p$	0	0,0089	0,108	0,378	0,798	1,32	2,16,	3,02	3,57	4,58	5,88	6,77

T	200	225	250	273
$m\, c_p$	7,53	8,18	8,75	9,20

Die Molekularwärme des Wasserdampfs wurde wie in Fig. 95 an die bekannte Kurve dieser Werte bei höheren Temperaturen angeschlossen und nach Analogie des Verlaufs der spez. Wärmen des Wasserstoffs bei etwa 60^0 abs. in die Gerade $(m\, c_p) = 5$ der einatomigen Gase übergeführt. Den Verlauf zeigt Fig. 68.

Mit Hilfe der beiden $m\, c_p$-Kurven Fig. 68 ist man nun imstande, die Änderung der Sublimationswärme des Eises mit der Temperatur auszurechnen. Die Flächen zwischen beiden Kurven geben unmittelbar in Cal. diese Änderung von Temperatur zu Temperatur an. Bei 0^0 C, $T = 273$, wurde die Verdampfungswärme von 1 kg Wasser angenommen mit

$$r = 594{,}8 \text{ Cal}\,,$$

die Schmelzwärme des Eises mit

$$s = 80 \text{ Cal}\,.$$

Daraus folgt die Sublimationswärme bei $T = 273$

$$r'_{273} = 594{,}8 + 80 = 674{,}8 \text{ Cal/kg}\,.$$

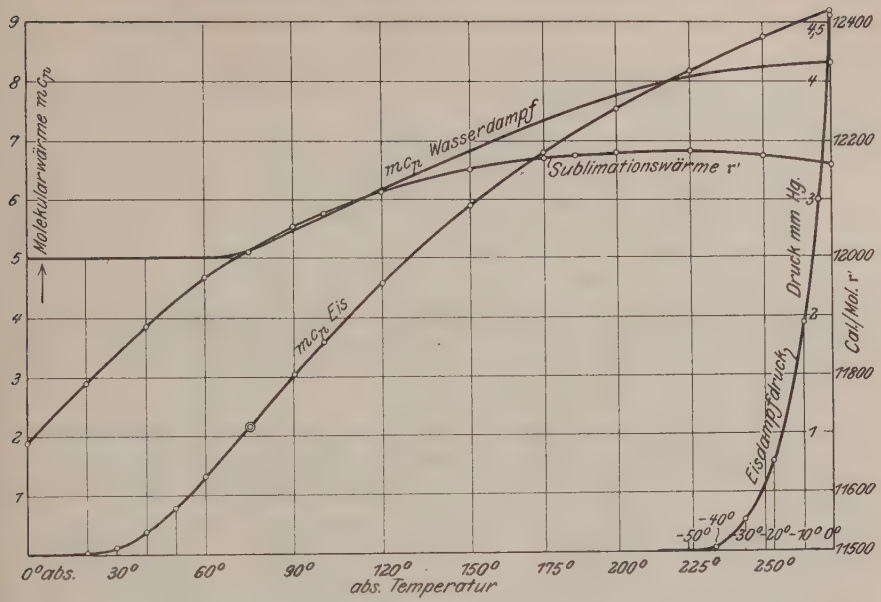

Molekularwärme mCp
mCp Wasserdampf
Sublimationswärme r'
mCp Eis
Druck mm Hg
Eisdampfdruck
Cal/Mol. r'
12400
12200
12000
11800
11600
11500
0°abs.
30°
60°
90°
120°
150°
175°
200°
225°
250°
abs. Temperatur

Fig. 68.

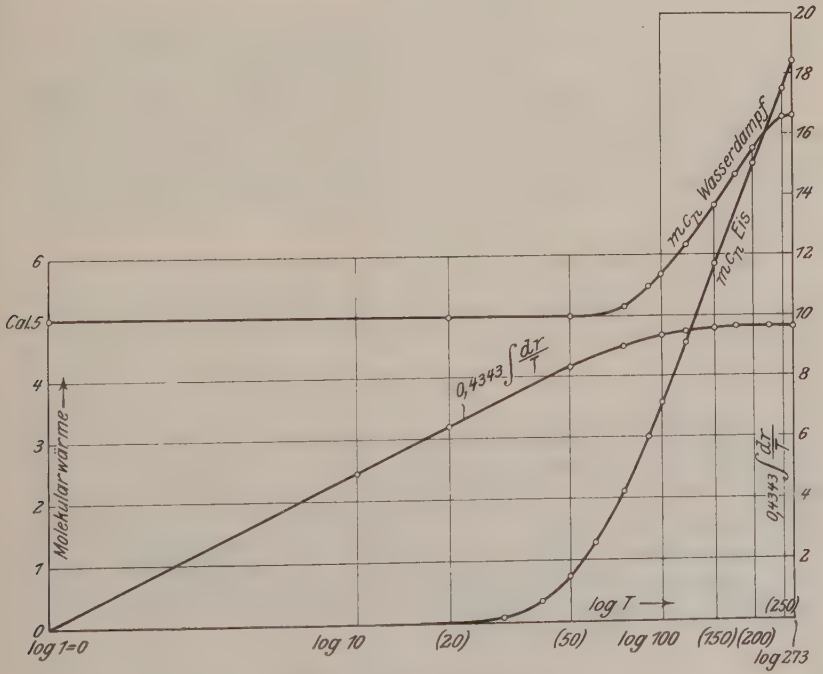

mCp Wasserdampf
mCp Eis
Cal.
Molekularwärme
0,4343 ∫ dT/T
log T
log 1=0
log 10
(20)
(50)
log 100
(150)
(200)
log 273
(250)

Fig. 69.

Daher ist die molekulare Sublimationswärme

$$r' = 18{,}016 \cdot 674{,}8 = 12157 \text{ Cal/Mol}.$$

Die nebenstehende Tabelle gibt die Sublimationswärmen bis $T = 0^0$ abs. gemäß Fig. 68.

Sublimationswärmen des Eises.

$T =$	273	250	225	200	175	150	120	100	90	75
$r' =$	12157	12173	12181	12178	12168	12150	12112	12075	12052	12011

$T =$	60	40	20	0
$r' =$	11969	11885	11787	11687 Cal/Mol.

In Fig. 68 sind auch diese Werte aufgetragen. Die Sublimationswärme durchschreitet einen Höchstwert bei -54^0 C (Schnittpunkt der $m c_v$-Kurven). Hiermit ist nun in Gl. 13 r'/T für jede Temperatur zwischen $T = o$ und $T = 273$ bekannt.

Jetzt handelt es sich um den Wert $\int \frac{dr}{T}$. Um diesen zu ermitteln, sind in Fig. 69 die Logarithmen (log) der absoluten Temperaturen als Abszissen, die spezifischen Wärmen nach Fig. 68 als Ordinaten aufgetragen. Der Wert von $\int \frac{dr}{T}$ für $T = 273$ ist nun gleich der ganzen zwischen diesen Kurven liegenden Fläche von $T = 1$ bis $T = 273$; da nicht die natürlichen, sondern die gewöhnlichen Logarithmen benützt wurden, so ergeben die Flächen die Werte $0{,}4343 \int dr/T$, für $T = 273$ z. B. gleich 9,665. Die Zahlentafel enthält diese Werte für eine Reihe von Temperaturen.

$T =$	273	225	175	150	120	100	75	50	20	10	1
$0{,}4343 \int dr/T =$	9,665	9,701	9,674	9,624	9,504	9,356	9,009	8,369	6,474	4,973	0

In Fig. 69 sind sie als Kurve aufgetragen. Zwischen $T = 273$ und 120 ändern sie sich nur wenig, dann fällt die Kurve stetig bis 0, von $T \sim 50$ an proportional mit den Abszissen $\log T$.

Um nun die Dampfdruckkonstante zu berechnen, muß der Eisdampfdruck bei irgendeiner Temperatur bekannt sein. Dieser Wert ist gemessen zu

$$p_s' = 4{,}579 \; m\,m\; Hg\,,$$

bei $T = 273$.

Man erhält daher mit Gl. 13

$$\log \frac{4.579}{760} = -\frac{12157}{4{,}571 \cdot 273} + \frac{9{,}665}{1{,}985} + \mathfrak{C}.$$

Daraus folgt

$$\mathfrak{C} = 2{,}64\,.$$

Auf anderem Wege erhielt Nernst $\mathfrak{C} = 3{,}64$, wobei aber zu beachten ist, daß die Konstante der Dampfdruckgleichung abhängig ist von der Form dieser Gleichung, wenn analytisch gerechnet wird. Es muß hier dahingestellt bleiben, ob der Nernstsche Wert oder der obige der Wahrheit näher kommt, solange nicht genaueres über die spezifischen Wärmen bekannt ist. Gl. 15 ergibt 0,275.

Jedenfalls aber zeigt das obige Verfahren den Weg, auf dem der wahre Wert dieser ungemein wichtigen Konstanten (chemische Konstante) beliebig genau und einfach ermittelt werden kann, wenn die spez. Wärmen bekannt sind.

Nun können auch die Eisdampfdrücke für alle Temperaturen zwischen 0^0 und -273^0 C berechnet werden gemäß

$$\log \frac{p_s'}{760} = -\frac{r'}{4{,}571\,T} + \frac{1}{1{,}985} \cdot \left(\frac{1}{2{,}303} \int dr/T \right) + 2{,}64\,.$$

Man erhält folgende Werte für $\log p_s'$

$T =$	273	225	175	150	120	100	75
$\log p_s' =$	0,66	— 1,42	— 4,80	— 7,35	— 11,76	— 16,16	— 24,98

$T =$	50	20	10
$\log p_s' =$	— 42,56	— 129,1	— 249.

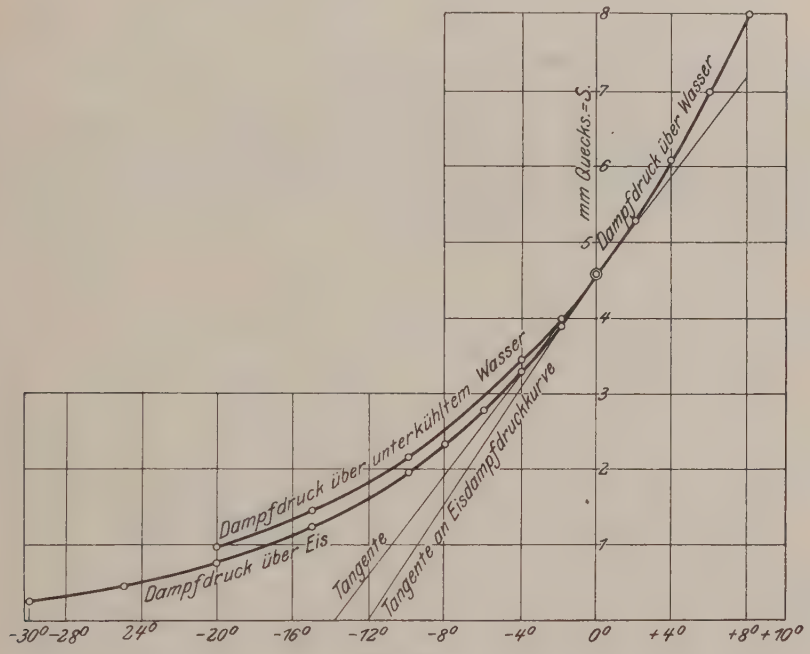


Fig. 70.

Schon bei $T = 225$, $t = -48^0$ C werden die Drücke fast unmeßbar klein. Die nebenstehende Zusammenstellung gibt die Werte für einige Temperaturen näher bei 0^0 C.

$t =$	0	— 2	— 4	— 6	— 8	— 10	— 15	— 20	— 25	— 30	— 50	— 73 ^{0}
$p_s' =$	4,58	3,89	3,29	2,77	2,33	1,95	1,25	0,77	0,48	0,28	0,03	0,0013
Nernst	4,58					1,946		0,772		0,284	0,0292	0,0012

m m Hg.

Diese Werte stimmen gut überein mit den von Nernst angegebenen, die darunter gesetzt sind.

In dem Temperaturgebiet zwischen 0^0 und -100^0 ändern sich sowohl r' als auch $\int dr'/T$ nur wenig. Man kann daher mit guter Annäherung setzen statt Gl. 13

$$\log p_s' = -\frac{r'}{4{,}571\,T} + \text{konst.}$$

und erhält

$$\log p_s' = 10{,}39 - \frac{2656}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

Nach dieser Gleichung sind die Werte der letzten Zahlenreihe berechnet.

Für den Druck des Wasserdampfs über Wasser erhielten wir in Bd. I, Abschn. 44, für niedrige Temperaturen (zwischen 20^0 und 100^0)

$$\log p_s = 8{,}8444 - \frac{2224{,}4}{T}.$$

Die gemessenen Wasserdampfdrücke über Wasser von 0^0 und darüber, sowie über unterkühltem Wasser finden sich in Bd. I, Tab. IIIa, Anhang.

In Fig. 70 sind sowohl diese Werte als auch die oben berechneten Eisdampfdrücke aufgetragen. Es bestätigt sich, daß die Kurven sich schneiden. Die Tangenten in ihrem Schnittpunkt (sehr nahe bei 0^0, genau bei $+0{,}0075^0$) enthält Fig. 70 ebenfalls. Der Schnittpunkt selbst läßt sich aus den Näherungsgleichungen nicht genau berechnen. Er ergibt sich besser aus der Schmelzdruckkurve.

III. Thermodynamik chemischer Reaktionen.

19. Physikalische, chemische und chemisch-physikalische Zustandsänderungen.

Unter Zustandsänderungen im gewöhnlichen Sinne oder physikalischen Zustandsänderungen werden solche Änderungen in einem beliebigen einfachen oder zusammengesetzten Körper verstanden, durch die nur der Druck, die Temperatur, das Volumen und der Aggregatzustand betroffen werden, die chemischen Eigenschaften aber nicht.

Unter chemischen Zustandsänderungen oder Reaktionen versteht man Änderungen in der chemischen Konstitution eines einzelnen Körpers oder eines Systems mehrerer Körper. So sind vom Kohlenstoff drei verschiedene Modifikationen bekannt, nämlich Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff (Holzkohle). Schwefel besteht besonders in zwei Kristallformen, der monoklinen und der rhombischen. Auch vom festen Wasser, Eis, gibt es mehrere Modifikationen. Die Umwandlung der einen Modifikation in die andere ist eine chemische Zustandsänderung, die sich in den angeführten Beispielen in der festen Phase abspielt.

Die Übergänge fester Körper in die flüssige Form werden zwar meist als physikalische Zustandsänderungen angesprochen, können aber auch als chemische Zustandsänderungen gelten, da der molekulare Aufbau des festen Körpers ein anderer zu sein pflegt als der des flüssigen.

Einheitliche Körper, die aus verschiedenen Elementen aufgebaut sind, die chemischen Verbindungen, können ganz oder teilweise in ihre Elemente oder andere Verbindungen zerfallen. Wird z. B. Kalkstein, $CaCO_3$, erhitzt, so scheidet sich gasförmige Kohlensäure ab, und in der festen Phase bleibt CaO, ungelöschter Kalk, zurück. Dieser Zerfalls- oder Dissoziationsvorgang ist eine chemische Zustandsänderung, ebenso wie z. B. die Dissoziation der gasförmigen Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Chemische Reaktionen im gewöhnlichen Sinne sind diejenigen zwischen verschiedenen Elementen oder Verbindungen, wobei sich neue Verbindungen bilden (oder Elemente ausscheiden). Hierzu gehören insbesondere die Verbrennungsvorgänge.

Chemische Veränderungen bedingen immer gleichzeitig mehr oder weniger starke Veränderungen der physikalischen Eigenschaften (z. B. der spez. Wärmen) und des physikalischen Zustandes (d. h. von Druck,

Volumen und Temperatur). Will man nun den rein chemischen Teil für sich betrachten, so muß man den Körper vor und nach der Zustandsänderung in möglichst gleichartigen physikalischen Zuständen vergleichen. Gewöhnlich wählt man die Temperatur oder den Druck oder, wenn möglich, beide Größen vor und nach der Zustandsänderung gleich. Eine chemische Zustandsänderung mit gleicher Anfangs- und Endtemperatur heißt isotherm, mit gleichen Drücken isobar; wenn t und p gleich bleiben, heißt sie isotherm-isobar. Verbrennen wir z. B. CO mit O_2 und nehmen an, daß beide Gase vor der Verbrennung die Temperatur 10^0 und den Druck 1 at haben und das Endprodukt CO_2 ebenfalls, so handelt es sich um einen isotherm-isobaren chemischen Vorgang. Betrachtet man dagegen die CO_2 in dem durch die Verbrennung gesteigerten Temperaturzustand, aber bei 1 at, so ist die Änderung zwar isobar, aber nicht isotherm. Wenn wir die Verbrennung im geschlossenen Gefäß vornehmen, wobei mit der Temperatur auch der Druck steigt, und die heiße, gespannte Kohlensäure mit den kalten Ausgangsstoffen von 1 at vergleichen, so ist die Zustandsänderung weder isotherm noch isobar, und überhaupt nicht mehr rein chemischer Natur, sondern ein chemisch-physikalischer Vorgang.

Der Verlauf einer chemischen Zustandsänderung kann sehr verschiedenartig sein, je nach den äußeren physikalischen Bedingungen, und doch zum gleichen Endergebnis führen. Manche Reaktionen lassen sich unter unveränderlicher Temperatur ausführen (wenn sie hinreichend langsam verlaufen, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung zu gestatten). Am leichtesten ist die Unveränderlichkeit des äußeren Druckes zu wahren. Daher spielen chemische Zustandsänderungen bei durchweg gleichbleibender Temperatur und gleichbleibendem Druck, auch solche mit unveränderlichem Gesamtvolumen, eine wichtige Rolle, während z. B. adiabatische chemische Zustandsänderungen oder solche bei gleichem spez. Volumen (gleicher Dichte) völlig zurücktreten.

Unter den vielen Wegen, auf welchen ein Körper aus einem bestimmten chemischen Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand übergehen kann, sind aber zwei große Gruppen zu unterscheiden: die umkehrbaren (reversiblen), die auch rückwärts durchlaufen werden können, und die nicht umkehrbaren (irreversiblen), bei denen dies nicht möglich ist. Der gewöhnliche Verlauf der Prozesse, z. B. der technischen Verbrennungsprozesse, ist nicht umkehrbar. Eine der wichtigsten und schwierigsten Aufgaben der chemischen Thermodynamik ist es, Wege ausfindig zu machen, auf denen man in umkehrbarer Weise vom Anfangs- in den Endzustand gelangen kann. Nur für solche Fälle führt der II. Hauptsatz zu bestimmten Ergebnissen in seiner Anwendung auf chemische Reaktionen.

Die Frage der Umkehrbarkeit chemischer Prozesse im thermodynamischen Sinne ist nicht zu verwechseln mit der Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen überhaupt, die wohl allgemein bejaht wird.

Zur thermodynamischen Umkehrbarkeit gehört in erster Linie, daß mit Hilfe der beim Hingang (z. B. der Vereinigung zweier Elemente) in Form von Arbeit und Wärme gewonnenen Energie auch der Rückweg (z. B. die Zerlegung der Verbindung in ihre Elemente) bewerkstelligt werden kann.

Bei den gewöhnlichen Verbrennungsvorgängen trifft dies z. B. nicht zu. Wir sind nicht imstande, mit der bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff freiwerdenden Energie selbst die Zersetzung der gebildeten Wassermenge in H_2 und O_2 zu bewirken, auch nicht bei Vermeidung aller Wärmeverluste. Wir brauchen dazu noch fremde Energie. Wenn man auch ganz absieht von der praktischen Unmöglichkeit, die zufälligen Zwischenzustände bei der allmählichen Verbrennung rückwärts zu durchlaufen, so ist der Vorgang schon aus jenem Grunde nicht umkehrbar. Wohl aber läßt sich ein besonderer Verlauf des Verbrennungsprozesses ersinnen, bei dem die freiwerdende Energie in solcher Form auftritt, daß mit ihrer Hilfe die Wiederzersetzung des ganzen Wassers möglich ist. Bei einem derartigen, umkehrbaren Verbrennungsvorgang wird gleichzeitig die größtmögliche mechanische Arbeit gewonnen, wie später gezeigt wird (Abschn. 27 und 28); der umkehrbare Vorgang ist daher auch von besonderem technischem Interesse.

Zum Vergleich sei an folgenden physikalischen Vorgang erinnert. Druckluft können wir isothermisch so sich ausdehnen lassen, daß sie gegen atmosphärischen Druck (etwa in eine Glasglocke) ausströmt. Dabei verliert sie nichts an Wärmeenergie. Wir sind aber nicht imstande, mit Hilfe der Verdrängungsarbeit, die von der Luft geleistet worden ist, sie wieder zu verdichten. Dazu bedarf es fremder Energie. Der Vorgang ist nicht umkehrbar.

Expandieren wir aber isothermisch in einem Druckluftmotor, so können wir, bei Vermeidung aller Nebenverluste, die ganze Luft mittels der gewonnenen motorischen Arbeit wieder verdichten. Dann ist der Vorgang umkehrbar. Vgl. auch Fußbemerkung Abschn. 25 und über einen ähnlichen Fall Bd. I, Abschn. 106.

20. Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Vorgänge. Chemische Energie. Wärmetönung.

Der Unterschied der Energieinhalte eines Körpers in zwei physikalisch verschiedenen Körperzuständen besteht lediglich in dem Unterschied der Inhalte an innerer, fühlbarer oder latenter Wärme. Bei den idealen Gasen ist dafür allein nur die Temperatur maßgebend, bei den trockenen und feuchten Dämpfen auch das Volumen. Jedenfalls ist die physikalische Energie durch die Zustandsgrößen T, p, v (und die spez. Wärme) vollständig bestimmt, und man kann die bei einer beliebigen physikalischen Zustandsänderung im Körper eintretende Energieänderung aus diesen Größen berechnen.

Anders wird dies, wenn auch chemische Veränderungen in einem Körper oder Körpersystem auftreten.

Solange wir z. B. ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff nur in solchen Grenzen der Temperatur seinen Zustand ändern

lassen, in welchen die Mischungsbestandteile nicht (bzw. unmerkbar) chemisch reagieren, sind die Energieänderungen einfach proportional den Temperaturänderungen

$$U_2 - U_1 = c_v (T_2 - T_1).$$

Leiten wir aber die Entzündung ein, so daß sich das Gemisch in Wasserdampf verwandelt, so bemerken wir eine sehr bedeutende Zunahme des Wärmeinhaltes. Wir schließen daraus, daß das Gemisch schon vor der chemischen Verbindung außer seinem Wärmeinhalt $c_v t$ (über 0^0) beträchtliche Mengen latenter chemischer Energie besessen hat.

Um ihren Wert zu ermitteln, verbrennen wir das Gemisch in einem Raum mit festen und unausdehnsamen Wänden (kalorimetrische Bombe). Dabei verrichtet das Gas keine äußere Arbeit. Die Wärmemenge Q_v, die den Verbrennungsprodukten durch äußere Abkühlung bis zur Anfangstemperatur entzogen werden kann, muß deshalb nach dem Energiegesetz identisch sein mit der Abnahme der Gesamtenergie des Körpers bei der betrachteten chemischen Zustandsänderung. Nimmt man vorläufig an, daß die physikalische Energie des Knallgasgemisches ($c_v t$) und des Verbrennungswassers bei gleicher Temperatur gleich seien (was nicht genau zutrifft), so ist Q_v die chemische Energie des Knallgasgemisches. Für 1 Mol = 2 kg Wasserstoff sind dies nach den Versuchen 67520 Cal. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Da 2 Mole Wasserstoff beteiligt sind, so ist die chemische Energie $2 \times 67520 = 135040$ Cal. Will man dies in der Reaktionsgleichung zum Ausdruck bringen, so schreibt man

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 135040 \text{ Cal.}$$

Diese „thermochemische Gleichung“ lautet in Worten: Aus 2 Mol = 4 kg Wasserstoff und 1 Mol = 32 kg Sauerstoff entstehen bei der Verbrennung 2 Mol = 36 kg flüssiges Wasser und es wird eine Energiemenge von 135040 Cal. in Gestalt von Wärme frei. Vorausgesetzt ist Abkühlung bis Zimmertemperatur. Dabei wird (im vorliegenden Falle) das Verbrennungsprodukt flüssig, was man durch den Index *fl* bei H_2O ausdrücken kann.

Legt man, wie üblich 1 Mol des Brennstoffs (H_2) zugrunde, so wird

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 = H_2O_{fl} + 67520 \text{ Cal.}$$

Die aus 1 Mol Brennstoff als Wärme frei gewordene Energie wird als „Wärmetönung“ bezeichnet. Die Wärmetönung kann ebensogut auch auf 1 kg als Einheitsgewicht des Brennstoffs bezogen werden. Ihr Zahlenwert ist dann m-mal kleiner, mit m als Molekulargewicht. Diese auf 1 kg Brennstoff bezogene Wärmetönung ist der in der Technik gebräuchliche „Heizwert“. Bei Brennstoffen,

die nicht aus Elementen oder unterscheidbaren chemischen Verbindungen bestehen, sondern wie die Steinkohle, Braunkohle, Holz Körper von verwickelter und wechselnder chemischer Konstitution sind, kann nur dieser Wert angegeben werden. Dagegen wird bei Reaktionen zwischen chemisch bestimmt definierten Körpern besser mit der auf 1 Mol Brennstoff bezogenen Wärmetönung gerechnet.

Das gewählte Beispiel war ein Verbrennungsvorgang. Wärmetönung ist jedoch mit jeder chemischen Reaktion verbunden, ob dieselbe nun zwischen zwei oder mehr Körpern sich abspielt oder in einem inneren Vorgang (Umwandlung eines Elementes, einer Verbindung oder eines Gemisches aus Elementen und Verbindungen) besteht. Mit anderen Worten: Alle chemischen Zustandsänderungen sind mit Energieänderungen verknüpft.

Diese Energieänderungen sind jedoch nicht ausschließlich bedingt durch die Änderungen der chemischen Konstitution, sondern auch abhängig von den physikalischen Bedingungen, unter denen sich die chemischen Veränderungen abspielen.

Der I. Hauptsatz der Thermodynamik, das Gesetz von der Erhaltung der Energie, muß auch hier in jedem Falle erfüllt sein. Wir wählen, um den allgemeinen Ausdruck dafür zu finden, ein Beispiel: Die Verbrennung von H_2 unter konstantem Druck. Der Vorgang sei isotherm-isobar, indem auch die Endtemperatur t gleich der Anfangstemperatur sei.

Im Anfangszustand hat man gemäß

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 = H_2O$$

1 Mol. $= \mathfrak{V}$ cbm Wasserstoff und 1/2 Mol. $= 1/2\ \mathfrak{V}$ cbm Sauerstoff, also zusammen 1,5 $\mathfrak{V}$ cbm Knallgas von t^0 und p at. Im Endzustand liegt gasförmiges Wasser vor, wenn $t > t_s$ (mit t_s als Siedetemperatur zum Drucke p) ist, dagegen flüssiges Wasser, wenn $t < t_s$. Im ersten Falle ist das Volumen des Verbrennungsprodukts im Endzustand gleich $\mathfrak{V}$ cbm (1 Mol.). Das Endvolumen ist also um $1 + 1/2 - 1 = 1/2\ \mathfrak{V}$ cbm kleiner als das Anfangsvolumen. Um das Verbrennungsprodukt auf die Anfangstemperatur t zu bringen, müssen wir ihm eine gewisse Wärmemenge Q entziehen; dabei schrumpft auch das Volumen auf seinen Endwert 1/2 $\mathfrak{V}$ zusammen. Während dieser Volumenverminderung lastet dauernd der Druck p auf dem Gas. Welche Volumina nun auch das erhitzte Gas besessen haben mag (Größtwert bei F Fig. 71), so ist doch am Ende vom äußeren Druck die Arbeit $\mathfrak{L} = p \cdot 0{,}5\ \mathfrak{V}$ mkg geleistet, d. h. auf

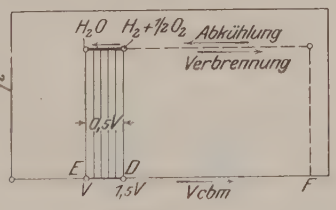


Fig. 71.

den Körper übertragen worden. Strecke DF wird nämlich zweimal, bei der Erhitzung hinwärts, bei der Abkühlung rückwärts durchlaufen und somit die beim Hingang vom Gas gegen den äußeren Druck geleistete Arbeit beim Rückgang von diesem an das Gas im vollen Betrage zurückgegeben; Strecke DE wird dagegen nur einmal bei der Abkühlung durchlaufen.

Wir bezeichnen nun mit U_1 und U_2 die innere gesamte (physikalische und chemische) Energie im Anfangs- und Endzustand, also U_1 für das Knallgas, U_2 für den Wasserdampf von gleicher Temperatur.

Wärmemengen, die von dem Körper bei der chemischen Reaktion nach außen abgegeben werden, setzen wir, wie bei den physikalischen Zustandsänderungen, negativ, vom Körper aufgenommene Wärmemengen positiv; mechanische Arbeiten, die von dem Körper nach außen abgegeben, also von ihm geleistet werden, seien positiv $(+L)$.

Nach dem Energiegesetz muß dann folgender Zusammenhang zwischen den vier Energiebeträgen U_1, U_2, Q und AL bestehen:

$$U_2 = U_1 - (-Q) - AL \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)^1)$$

In Worten heißt dies: Die innere Energie U_2 im Endzustand (also die des Wasserdampfs) ist kleiner als diejenige U_1 im Anfangszustand (d. h. des Knallgases) erstens um die während der Zustandsänderung abgeleitete Wärme, zweitens um die von dem Körper nach außen abgegebene Arbeit im Wärmemaß.

Setzt man die Abnahme der inneren Energie

$$U_1 - U_2 = U,$$

so wird

$$\boldsymbol{U = AL - Q} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Für Zustandsänderungen mit konstantem äußerem Druck wird

$$L = p \cdot \Delta V,$$

daher

$$U_p = U_{1_p} - U_{2_p} = -Q_p + A\,p \cdot \Delta V; \quad \ldots \quad (3)$$

für Zustandsänderungen mit unveränderlichem Gesamtraum wird dagegen

$$L = 0,$$

somit

$$U_v = U_{1_v} - U_{2_v} = -Q_v \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Gehen wir nun z. B. mit Knallgas vom gleichen Anfangszustand einmal bei konstantem Druck (Verbrennung im offenen Kalorimeter), das andere Mal bei konstantem Gesamtraum (kalorimetrische Bombe)

---

[1]) Oder $U_2 = U_1 + Q - AL$. Bei der Knallgasreaktion muß z. B. Wärme Q abgeleitet werden, wenn am Ende die Temperatur so groß wie am Anfang sein soll. Q ist somit eine negative Größe und $U_2 < U_1$ (wenn man von AL absehen kann).

in den Endzustand der vollständigen Reaktion über und setzen auch gleiche Endtemperatur voraus. Zunächst ist dann für die identischen Anfangszustände

$$U_{1_p} = U_{1_v}.$$

Im Endzustand liegt im ersten Falle Wasserdampf von kleinerem Volumen, aber gleichem Drucke, im zweiten Wasserdampf von gleichem Volumen aber kleinerem Druck vor, als das Volumen bzw. der Druck des Knallgases waren. Der Inhalt dieses Wasserdampfs an rein chemischer Energie ist in beiden Endzuständen der gleiche (null oder ein unbestimmter Wert); betrachtet man den Wasserdampf als gasförmig, so ist wegen der Unabhängigkeit der Gasenergie vom Druck und Volumen auch die physikalische Energie am Ende in beiden Fällen gleich groß. Also muß sein

$$U_{2_p} = U_{2_v}.$$

Mit

$$U_{1_p} = U_{1_v}$$

ist daher

$$U_{1_p} - U_{2_p} = U_{1_v} - U_{2_v} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Die Änderung der Gesamtenergie ist somit in beiden Fällen gleich groß. Wie man leicht erkennt, ist dies für jeden beliebigen Verlauf der Reaktion der Fall, wenn nur die Endtemperaturen gleich und die Reaktionsteilnehmer am Anfang und Ende gasförmig sind. Die Änderung der Gesamtenergie bei chemischen Reaktionen ist somit unabhängig von dem sonstigen Verlauf der Zustandsänderung, wenn nur die Endtemperatur gleich ist; die Endprodukte können gasförmig, aber auch fest oder flüssig sein; denn auch im letzteren Falle ist die physikalische Energie nur eine Funktion der Temperatur.

Auf unser Beispiel der Verbrennung unter gleichem Druck bzw. Volumen nach Gl. 3 und 4 angewandt, wird somit wegen Gl. 5

$$-Q_p + A p \cdot \Delta V = -Q_v \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Die Wärmemengen Q_p und Q_v, die bei der Reaktion in beiden Fällen entwickelt und nach außen abgegeben werden, sind also verschieden und zwar um das Äquivalent der im ersten Falle geleisteten mechanischen Arbeit. Diese Wärmemengen sind identisch mit den Wärmetönungen, die in der Folge mit W_p und W_v bezeichnet werden sollen. Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} -Q_p &= W_p, \\ -Q_v &= W_v \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Die Wärmetönung einer bestimmten chemischen Reaktion ist nach Gl. 6 bei gegebener Endtemperatur abhängig von der bei dem Verlauf der Reaktion geleisteten mechanischen

Arbeit. Verglichen mit der Wärmetönung bei gleichbleibendem Gesamtraum, also derjenigen in der kalorimetrischen Bombe, wird die Wärmetönung bei beliebigem Verlauf nach Gl. 2, 5, 7

$$W = W_v - AL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Je nachdem also L, die äußere Arbeit, positiv oder negativ ist, ist die Wärmetönung kleiner oder größer als diejenige in der Bombe.

Bei konstantem Druck ist

$$L = p \cdot \Delta V.$$

Im obigen Beispiel des Knallgases war

$$\Delta \mathfrak{V} = -0{,}5 \cdot \mathfrak{V} \text{ cbm.}$$

Das Volumen $\mathfrak{V}$ von 1 Mol. ist nach Bd. I A. 6 bestimmt aus

$$p \cdot \mathfrak{V} = 848\, T = \Re T$$

$$\mathfrak{V} = \frac{\Re T}{p}.$$

Somit wird in dem Beispiel

$$AL = -\frac{1}{427} \cdot p \cdot 0{,}5 \cdot 848 \cdot \frac{T}{p} = -\frac{0{,}5 \cdot 848}{427} T = -0{,}5 \cdot 1{,}985\, T.$$

Für $T = 273 + 15 = 288$ abs. ist also

$$AL = -286 \text{ Cal.},$$

also

$$W_p = W_v + 286 \text{ Cal.}$$

Die Wärmetönung des Knallgases bei konstantem Druck ist um 286 Cal. größer als bei konst. Volumen. Dieser Wert gilt für 1 Mol Wasserstoff, also $\mathfrak{V}$ cbm. Da $\mathfrak{V} = 848 \cdot 288/10333 = 23{,}6$ cbm, so wird der Unterschied der Heizwerte von 1 cbm H_2 gleich $286/23{,}6 = 12{,}1$ Cal.

Ist die Temperatur so tief, daß der Wasserdampf kondensiert, so beträgt die Raumverminderung nicht 0,5 Mol., sondern 1,5 Mol.; daher wird in diesem Falle $W_p - W_v = 286 \cdot 3 = 858$ Cal., und der Unterschied der Heizwerte von 1 cbm gleich $12{,}1 \cdot 3 = 36{,}3$ Cal.

Unterschied von W_p und W_v bei beliebigen (isothermischen) **chemischen Reaktionen.** Dieser Unterschied hängt nach dem Vorangehenden davon ab, welche Raumänderung im ganzen stattgefunden hat. Erfolgt eine Reaktion nach dem Schema

$$n_1 \cdot A_1 + n_2 \cdot A_2 + n_3 \cdot A_3 + \ldots = n_1' \cdot A_1' + n_2' \cdot A_2' + n_3' \cdot A_3' \quad . \quad (9)$$

so ist die Raumverminderung, wenn die in Gl. 9 rechts stehenden Stoffe sich auf den Endzustand beziehen

$$n_1 + n_2 + n_3 + \ldots - n_1' - n_2' - n_3' - \ldots = \nu \text{ Mole} \quad . \quad (10)$$

also die ganze Raumzunahme

$$\Delta V = -\nu \cdot \mathfrak{V} \text{ cbm } (\mathfrak{V} = 22{,}4 \text{ cbm } 0^0{,}760 \text{ mm}).$$

Im obigen Beispiel

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$$

ist $n_1 = 1$, $n_2 = \frac{1}{2}$, $n_1' = 1$, daher

$$\nu = 1 + \frac{1}{2} - 1 = + \frac{1}{2}, \quad \Delta V = - \frac{1}{2} \mathfrak{V},$$

wenn das Wasser gasförmig ist. Ist es flüssig, so wird $n_1' = 0$ und

$$\nu = 1 + \frac{1}{2} = + \frac{3}{2}, \quad \Delta V = - \frac{3}{2} \mathfrak{V}.$$

Allgemein ist hiernach mit Gl. 8

$$W_p = W_v + A \cdot p \cdot \nu \cdot \mathfrak{V}.$$

Da nun

$$p \cdot \mathfrak{V} = \mathfrak{R} T$$

ist, so hat man

$$W_p = W_v + \nu A \mathfrak{R} T..$$

Setzt man

$$A \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{cal} = 848/427 = 1{,}985,$$

so wird

$$\boldsymbol{W_p = W_v + \nu \mathfrak{R}_{cal} T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Ist die Reaktion mit Raumverminderung verbunden, ν positiv, so wird $W_p > W_v$, erfolgt sie unter Raumvergrößerung, ν negativ, so ist $W_p < W_v$.

21. Gesetz der konstanten Wärmesummen. Bildungswärme.

Die Verbindung zweier Stoffe zu einem dritten kann oft unmittelbar erfolgen. So verbrennt Holzkohle ohne Zwischenreaktionen zu Kohlensäure gemäß

$$C + O_2 = CO_2.$$

Will man dagegen Holzkohle zu Kohlenoxyd verbrennen, so gelingt dies erfahrungsgemäß nicht unmittelbar, sondern nur auf dem Wege über die Kohlensäure. Es sind hintereinander zwei Reaktionen nötig: erst muß die Kohle zu Kohlensäure verbrennen

$$C + O_2 = CO_2.$$

Dann muß diese Kohlensäure durch glühende Kohle zu Kohlenoxyd reduziert werden, gemäß

$$C + CO_2 = 2\,CO.$$

Man kann sich aber den Fall denken, daß sich CO unmittelbar aus O_2 bilde, gemäß

$$C + \tfrac{1}{2} O_2 = CO,$$

und es fragt sich nun, wie groß die Wärmetönung dieser Reaktion ist, die man ja im Kalorimeter nicht messen kann.

So gibt es zahlreiche Verbindungen, die sich entweder gar nicht (wie die meisten organischen) oder nur auf kürzeren oder längeren Umwegen aus ihren Elementen herstellen lassen. Die Wärmetönung aller solcher Reaktionen kann nicht unmittelbar gemessen werden.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie verlangt nun, daß die innere Energie eines Körpers oder Körpersystems, zu der auch der chemische Energiegehalt zu rechnen ist, eine bloße Funktion des augenblicklichen Zustandes sei, also unabhängig von dem Wege, auf dem dieser Zustand aus irgend welchen anderen physikalischen oder chemischen Zuständen hervorging (Bd. I, A. 93). Schon vor der Entdeckung des Energiegesetzes durch R. Mayer (1842) hatte der Chemiker Heß (1840) gefunden, daß die Wärmetönung einer Reaktion unabhängig ist von ihren Zwischenstadien. Sind W_1, W_2, W_3 die Wärmetönungen der Zwischenreaktionen auf dem einen Weg, W_1', W_2', W_3' diejenigen auf dem zweiten, so ist

$$W_1 + W_2 + W_3 = W_1' + W_2' + W_3' = W.$$

Dies ist das Gesetz der konstanten Wärmesummen, das ein Sonderfall des allgemeinen Gesetzes von der Erhaltung der Energie ist. Eine oder mehrere der Wärmetönungen W_1, W_2 usw. können auch negativ sein, d. h. die betreffende Zwischenreaktion erzeugt keine Wärme, sondern verlangt Wärmezufuhr. Es handelt sich also bei den obigen „Wärmesummen“ um algebraische Summen.

Aus dem Gesetz folgt z. B., daß es bei einem technischen Brennstoff, wie Steinkohle, ganz gleichgültig für die Wärmeentwicklung ist, welche Zwischenprodukte im Feuerungsraum entstehen und welche noch so vielfältigen und verwickelten Reaktionen sich dort abspielen. Wenn nur die Feuergase im Fuchs von Verbrennungsprodukten nichts weiter enthalten als CO_2 und H_2O, so ist immer die gleiche Wärme aus der Kohle entwickelt worden. Diese Tatsache erscheint fast als selbstverständlich, weil durch die allgemeine Erfahrung begründet; sie ist aber ein Beweis für die Gültigkeit des Heßschen Gesetzes, bzw. des Energiegesetzes auch für die verwickeltsten chemischen Vorgänge.

Gesetz der Bildungswärmen. Das Heßsche Gesetz kann noch auf eine andere Form gebracht werden, in der es für die praktische Berechnung von Wärmetönungen besonders geeignet ist. Jede beliebige Reaktion zwischen Verbindungen kann man sich auf Grund des Energiegesetzes so verlaufend denken: zuerst werde die Verbindung in ihre Elemente zerlegt, wozu es im allgemeinen eines Wärmeaufwands (einer negativen Wärmetönung) bedarf, $-W_0$. Dann werden die Elemente vereinigt zu den gewünschten Endstoffen der Reaktion, wobei sich eine positive Wärmetönung W' ergeben möge. Dann ist die gesuchte Wärmetönung der Reaktion

$$W = W' - W_0.$$

Die Wärmetönung bei der chemischen Vereinigung von Elementen zu einer neuen Verbindung wird als Bildungswärme dieser Verbindung bezeichnet. Denkt man sich eine solche Verbindung wieder in die Elemente zerlegt, so ist dazu umgekehrt ein Wärmeaufwand gleich der Bildungswärme erforderlich. Die obigen Werte W_0 und W' sind daher nichts anderes als die Bildungswärmen der ursprünglichen Stoffe und der Endprodukte der Reaktion. Daher gilt das Gesetz: Die Wärmetönung einer beliebigen Reaktion ist gleich dem Unterschied der Bildungswärmen der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe.

1. Beispiel: Angewandt auf die Verbrennung des Kohlenoxydgases bei konstantem Druck

$$CO + \tfrac{1}{2} O_2 = CO_2 + 68\,000$$

ergibt das Gesetz folgendes. Zerlegt man CO zunächst in die Elemente C und O_2, so ist die unbekannte Bildungswärme W_0 des Kohlenoxyds aufzuwenden gemäß

$$CO = C + \tfrac{1}{2} O_2 - W_0.$$

Nun wird C und $\frac{1}{2} O_2$, unter Hinzufügung von $\frac{1}{2} O_2$, zu Kohlensäure verbrannt, gemäß

$$C + O_2 = CO_2 + W',$$

worin

$$W' = 97\,640 \text{ Cal.}$$

Nun gilt also für die Verbrennungswärme des CO

$$68\,000 = 97\,640 - W_0;$$

somit ist seine Bildungswärme

$$W_0 = \mathbf{29\,640 \text{ Cal.}}$$

2. Beispiel: Für die eingangs erwähnte Kohlenoxydbildung aus Kohlensäure und Kohle

$$C + CO_2 = 2\,CO + W$$

folgt die Wärmetönung als Differenz der doppelten Bildungswärme von CO und der Bildungswärme von CO_2, also

$$W = 2 \cdot 29\,640 - 97\,640 = -38\,360 \text{ Cal.}$$

Diese Wärmetönung ist also negativ. Die Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd bedingt einen Wärmeaufwand von 38 360 Cal. für 1 Mol. = 22,4 cbm = 44 kg Kohlensäure.

3. Beispiel: **Thermochemischer Wirkungsgrad des Luftgas-Generator-Prozesses.** Die im Eingang dieses Abschnittes und in Beispiel 2 behandelte Reaktion ist der Vergasungsvorgang (der wasserstofffreien) Kohle in einem mit trockener Luft betriebenen Gasgenerator. Vorausgesetzt, daß das Ergebnis dieses Prozesses reines Kohlenoxyd, mit dem Luftstickstoff vermischt, wäre, so würde dieses „Luftgas" vom Heizwert der Kohle nur den im Heizwert des Kohlenoxyds enthaltenen Bruchteil besitzen. Die bei der ersten Oxydationsstufe der Kohle zu CO freigewordene Wärme von 29 640 Cal. ist lediglich als solche im Endprodukt enthalten und kann z. B. in der Gasmaschine nicht nutzbar gemacht werden. Vom Heizwert des Kohlenstoffs werden also für die Gasmaschine 29 640 Cal. für 1 Mol. = 12 kg Kohlenstoff verloren, so daß die im Luftgas chemisch gebundene Energie nur noch 97 640 — 29 640 = 68 000 Cal. für 12 kg Kohlenstoff beträgt. Das Verhältnis dieses Wertes zum Heizwert der Kohle kann als thermochemischer Wirkungsgrad des

Prozesses bezeichnet werden; er ist $68\,000/97\,640 = \mathbf{0{,}70}$. Enthält das Luftgas, wie immer, auch Kohlensäure, so ist der Wert noch kleiner. Wie bekannt, genügt deshalb dieser Prozeß den wirtschaftlichen Ansprüchen der Krafterzeugung aus Kohle nicht.

Der Raumgehalt des Luftgases an Kohlenoxyd ergibt sich wie folgt. Nach der Gleichung

$$C + \tfrac{1}{2}\,O_2 = CO$$

wird bei der Bildung von 1 cbm CO $^1/_2$ cbm Sauerstoff verbraucht. Mit der Luft, aus der dieser Sauerstoff entnommen wird, gelangen $0{,}5 \cdot 79/21$ cbm Stickstoff in den Generator. Die Luftgasmenge hat also für je 1 cbm CO den Raum

$$1 + 0{,}5 \cdot \frac{79}{21} = 2{,}88 \text{ cbm}$$

und die Raumanteile von CO und N_2 sind

$$\mathfrak{v}\,(CO) = 1/2{,}88 = 0{,}348, \qquad \mathfrak{v}\,(N_2) = 0{,}652.$$

Der Heizwert von 1 cbm CO folgt aus der für 1 Mol. = 22,4 cbm (0^0, 760 mm) gültigen Wärmetönung von 68 000 Cal. zu $68\,000/22{,}4 = 3040$ Cal.; der Heizwert von 1 cbm Luftgas ist daher $3040 \cdot 0{,}348 = 1058$ Cal.

4. Beispiel. **Bildungswärme des Methans.** Wir kennen wohl die Verbrennungswärme des Methans mit Sauerstoff aus kalorimetrischen Versuchen, aber nicht die Wärmemenge, die bei der Bildung des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff frei oder gebunden wird. Sie läßt sich aber auf folgende Weise berechnen. Methan verbrennt nach der Gleichung

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O + 213\,500 \text{ Cal.}$$

zu Kohlensäure und flüssigem Wasser.

Denkt man sich jedoch das Methan zunächst in seine Elemente C und $2\,H_2$ zerlegt und dann diese Elemente mit Sauerstoff verbrannt, so muß sich im ganzen die gleiche Wärmetönung ergeben, nämlich

$$W = 213\,500 \text{ Cal.}$$

Bei diesem Vorgang setzt sich die Wärmetönung zusammen aus der negativen Bildungswärme des Methans — W_B und den Verbrennungswärmen von 1 Mol. C gleich + 97 640 Cal. und von 2 Mol. H_2 gleich $+ 2 \cdot 68\,200$ Cal. Man hat also

$$213\,500 = -W_B + 97\,640 + 136\,400$$

$$W_B = 234\,040 - 213\,500.$$

Die erste Zahl ist die Verbrennungswärme der in der Verbindung enthaltenen Elemente, die zweite diejenige der Verbindung selbst. Die Bildungswärme W_B der Verbindung CH_4 erscheint also als Unterschied dieser beiden Werte. Es wird

$$W_B = +\,20\,540 \text{ Cal. für 1 Mol. } (= 16{,}032 \text{ kg}).$$

Bei der Bildung von Methan werden demnach 20 540 Cal./Mol. frei. Die Reaktion

$$C + 2\,H_2 = CH_4$$

erfolgt unter geringer Wärmeentwicklung.

5. Heizwert natürlicher Brennstoffe (Berechnung aus der Elementaranalyse). Das vorangehende Beispiel zeigt, daß man den Heizwert einer Verbindung im allgemeinen nicht als Summe der Heizwerte ihrer Elemente berechnen kann, es müßte denn zufällig die Bildungswärme der Verbindung entweder null oder im Verhältnis zu ihrer Verbrennungswärme sehr klein sein. Nun sind die natürlichen Brennstoffe, wie Steinkohle, Holz, Erdöl, aus den verschiedensten und verwickeltsten chemischen Verbindungen aufgebaut. Ihre

Bildungswärme ist unbekannt. Man kann also ohne weiteres ihren Heizwert nicht aus dem ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts berechnen. Man hat jedoch empirisch gefunden, daß, wenigstens bei Steinkohlen, gute Annäherungswerte für den Heizwert erhalten werden, wenn man die Bildungswärmen vernachlässigt, und außerdem soviel von dem Wasserstoffgehalt, als sich mit dem chemisch gebundenen Sauerstoff des (trockenen) Brennstoffs zu Wasser verbindet ($O/8$)[1]). Daraus ist die sog. Verbandsformel entstanden (Bd. I, Abschn. 15).

6. Negative Bildungswärmen. Während im allgemeinen die Zerlegung einer Verbindung in ihre Elemente einen Wärmeaufwand gleich der Bildungswärme bedingt, gibt es auch Verbindungen, bei deren Zerlegung (Zerfall) Wärmemengen frei werden. Zur Bildung dieser Stoffe aus ihren Elementen bedarf es dann umgekehrt eines Wärmeaufwands, ihre Bildungswärme ist negativ. Die Explosivstoffe (Nitroglyzerin, Pikrinsäure, Dynamit) gehören hierzu. Auch unter den Gasen gibt es derartige Stoffe, z. B. das Azetylen (C_2H_2) und das Äthylen (C_2H_4). Dagegen hat z. B. das mit dem Azetylen verwandte Benzol (C_6H_6) eine positive Bildungswärme.

Stoffe mit negativer Bildungswärme besitzen unter Umständen sehr hohe Verbrennungswärmen, z. B. Azetylen, weil zum Heizwert der Elemente noch die Zerfallswärme der Verbindung kommt.

Ein technisch wichtiger Fall negativer Bildungswärme ist die Verbrennung des gasförmigen Stickstoffs mit Sauerstoff (Stickoxydbildung)

$$N_2 + O_2 = 2\,NO - 43\,200 \text{ Cal.},$$

bei der ganz im Gegensatz zu anderen Verbrennungsvorgängen mit Sauerstoff keine Wärme entwickelt, sondern vielmehr 43 200 Cal. auf 28 kg Stickstoff verbraucht werden. Solche Reaktionen heißen endotherm im Gegensatz zu den Reaktionen mit Wärmeentwicklung, die exotherm genannt werden.

7. Dissoziationswärme.

Der Zerfall eines aus mehreren gleichartigen oder ungleichartigen Molekülen bestehenden Stoffes in seine Komponenten, der als Dissoziation bezeichnet wird, bedingt bei solchen Stoffen, die unter Wärmeentwicklung entstanden sind, einen Wärmeaufwand. Ein Beispiel für die Dissoziation fester Stoffe ist die des kohlensauren Kalkes, die bei Erhitzung eintritt und bei der gasförmige Kohlensäure entweicht; Beispiele für die Dissoziation gasartiger Stoffe sind die Dissoziation der Kohlensäure und des Wasserdampfs. Die letztere erfolgt z. B. nach dem Schema

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2,$$

d. h. der Wasserdampf zerfällt in gewöhnlichen zweiatomigen, gasartigen Wasserstoff und Sauerstoff. Die Wärmetönung dieser Reaktion ist absolut genommen ebenso groß wie diejenige der Wasserstoff-Verbrennung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O_{gas} + 2 \cdot 57\,550,$$

nur mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die thermochemische Dissoziationsgleichung für Wasserdampf lautet also

$$2\,H_2O_{gas} = 2\,H_2 + O_2 - 2 \cdot 57\,550.$$

In Worten bedeutet dies, daß bei der Dissoziation von 2 Mol. $= 2 \cdot 18{,}016$ kg Wasserdampf $2 \cdot 57\,550$ Cal. verbraucht werden. Zur Dissoziation von 1 kg Wasserdampf sind also notwendig

$$2 \cdot 57\,550 / 36{,}032 \simeq 3200 \text{ Cal.}$$

[1]) Eine auf modernen chemischen Anschauungen fußende Darlegung über diese und verwandte Fragen findet sich in Stahl und Eisen 1913, S. 1226f.: Aufhäuser, Die spezifischen Eigenschaften und Unterschiede der festen und

22. Abhängigkeit der Wärmetönung vom Aggregatzustand der reagierenden Stoffe.

Eine und dieselbe chemische Reaktion kann sich abspielen entweder

1. zwischen den gasförmigen Stoffen, oder
2. zwischen den festen oder den flüssigen (d. h. kondensierten) Stoffen.

Die Wärmetönung ist in beiden Fällen unter sonst gleichen Umständen verschieden groß. Im ersten Fall sei sie mit W_{gas}, im zweiten mit W_{kond} bezeichnet (wo eine solche Unterscheidung nötig ist). Der Unterschied ergibt sich wie folgt.

Die Reaktion zwischen den kondensierten Stoffen kann sich auf zwei Wegen abspielen: entweder direkt oder über den Gaszustand. Auf dem zweiten Wege müssen die Stoffe zunächst verdampft werden, im Dampf- (bzw. Gas-)zustand findet die chemische Reaktion statt; ist diese vollendet, so werden die Stoffe kondensiert. Die Wärmetönung W_{kond} muß auf beiden Wegen nach Abschn. 21 die gleiche sein.

Auf dem zweiten Wege spielt sich nacheinander folgendes ab. Sämtliche Stoffe A_1, A_2, A_3 (gemäß dem Schema Abschn. 20) werden bei gleicher Temperatur T, also jeder unter seinem zugehörigen Dampfdruck, verdampft. Dabei müssen den Stoffen die Wärmemengen $n_1 \cdot r_1$, $n_2 \cdot r_2$, $n_3 \cdot r_3 \ldots$ zugeführt werden, wenn r_1, r_2, r_3 die auf ein Molgewicht (also m_1. m_2, ... kg) bezogenen Verdampfungswärmen bedeuten. Ferner werden von den verdampfenden Stoffen bei ihrer Volumenvergrößerung die Arbeiten verrichtet (vgl. Abschn. 20) $n_1 \Re_{cal} T$, $n_2 \Re_{cal} T$, $n_3 \Re_{cal} T$. Die innere Energie der Stoffe wird somit durch die Verdampfung vergrößert um

$$n_1 r_1 + n_2 r_2 + n_3 r_3 + \ldots - r_1 \Re_{cal} T - n_2 \Re_{cal} T - n_3 \Re_{cal} T$$

oder kürzer um

$$\Sigma n r - \Sigma n \Re_{cal} T.$$

Nun werden die Räume sämtlicher Stoffe miteinander verbunden und die Reaktion findet bei unveränderlichem Gesamtraume statt. Dabei ist die Wärmetönung gleich $W_{v_{gas}}$.

Diese Wärme wird den Reaktionsprodukten entzogen, indem sie bis auf die Anfangstemperatur T abgekühlt, jedoch nicht kondensiert werden. Dadurch vermindert sich ihr Energiegehalt um W_{vgas}, hat sich also bis dahin im ganzen verändert um

$$\Sigma n r - \Sigma n \Re_{cal} T - W_{v_{gas}}.$$

---

flüssigen Brennstoffe und ihre technische Bedeutung, sowie Der Ölmotor 1913, Die chemischen Grundlagen für die Beurteilung der Dieselmotorentreibmittel.

Schließlich werden die gasförmigen Reaktionsprodukte kondensiert ohne Änderung der Temperatur T. Jeder steht zu Beginn und im Verlauf der Kondensation unter seinem Partialdruck, der gleich seinem zu T gehörigen Dampfdruck ist. Dabei müssen nun den (neuen) Stoffen die Wärmemengen $n_1' r_1'$, $n_2' r_2'$, $n_3' r_3' \ldots$ entzogen werden und bei der Volumverminderung wird auf sie die Arbeit übertragen $n_1' \Re_{cal} T$, $n_2' \Re_{cal} T \ldots$ Im ganzen vermindert sich hierdurch ihre Energie um

$$\Sigma n' r' - \Sigma n' \Re_{cal} T.$$

Jetzt sind die neuen Stoffe im gleichen (kondensierten) Zustand, wie bei der direkten Reaktion. Die gesamte Energieänderung folgt durch Verminderung des vorletzten Postens um den letzten. Sie ist also

$$\Sigma nr - \Sigma n \Re_{cal} T - W_{v_{gas}} - \Sigma n' r' + \Sigma n' \Re_{cal} T = \Sigma (nr - n' r') - \Re_{cal} T \Sigma (n - n') - W_{v_{gas}}.$$

Auf dem direkten Wege verändert sich die Energie um $-W_{kond}$ (da bei kondensierten Körpern der Unterschied W_v und W_p verschwindet). Daher ist nun

$$\Sigma (nr - n' r') - \Re_{cal} T \Sigma (n - n') W_{v_{gas}} = -W_{kond}$$

oder

$$\boldsymbol{W_{v_{gas}} = W_{kond} + \Sigma (nr - n' r') - \nu \Re_{cal} T} \quad \ldots \quad (1)$$

Will man die Beziehung zwischen W_p und W_{kond}, so hat man nur nach Abschn. 20 zu setzen

$$W_{p_{gas}} = W_{v_{gas}} + \nu \Re_{cal} T$$

und erhält

$$\boldsymbol{W_{p_{gas}} = W_{kond} + \Sigma (nr - n' r')} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Von diesen Beziehungen wird in Abschn. 39 ein in grundsätzlicher Hinsicht wichtiger Gebrauch gemacht,

Man erkennt aus Gl. 2, daß die Wärmetönung bei der Gasreaktion sowohl größer als kleiner sein kann, als bei der Reaktion zwischen den kondensierten Stoffen, je nachdem $\Sigma (nr - n' r')$ positiv oder negativ ist.

23. Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur. (Kirchhoffscher Satz.)

Eine bestimmte isothermische chemische Reaktion, z. B. die Verbrennung von festem Kohlenstoff C mit gasförmigem Sauerstoff O_2

$$C + O_2 = CO_2$$

kann sich bei den verschiedensten Temperaturen abspielen. Wir könnten die kalorimetrische Bombe ebensowohl in Wasser von 5°, wie in solches von 30°, oder in ein Ölbad von 200° oder in eine sehr kalte Flüssigkeit setzen, dann die Entzündung einleiten und die (kleine) Temperaturänderung der Flüssigkeit infolge der Wärmeentwicklung beobachten. Es frägt sich, ob alle diese Er-

mittelungen zur gleichen Wärmetönung W_v führen würden oder nicht; mit anderen Worten, ob die in der thermo-chemischen Gleichung

$$C + O_2 = CO_2 + W_v$$

auftretende Wärmetönung W_v von der absoluten Höhe der (gleichen) Anfangs- und Endtemperatur t des Vorganges unabhängig ist oder nicht. Die gleiche Frage entsteht für W_p, wenn wir die isothermische Reaktion unter konstantem Druck vornehmen.

Auszuschließen sind natürlich Fälle, wo durch die höhere oder niedrigere Temperatur Änderungen im Aggregatzustand der Stoffe bedingt werden.

In der gewöhnlichen praktischen Anwendung wird der Heizwert als eine unveränderliche Größe betrachtet, und, wie sich zeigen wird, mit Recht. In Wirklichkeit ist er jedoch, wenn auch in meist geringen absoluten Beträgen, von der Temperatur abhängig, und diese Temperaturabhängigkeit ist es gerade, die eine Brücke bildet zwischen den rein thermischen, physikalischen Vorgängen und den chemischen Reaktionen. Für die thermodynamische Behandlung chemischer Vorgänge ist daher die Frage von grundlegender Bedeutung.

Daß sich Unterschiede ergeben müssen, wenn die obige Reaktion einmal z. B. bei $t_1 = 15^0$, das andere Mal bei $t_2 = 100^0$ ausgeführt wird, ist wie folgt erklärlich. Man kann annehmen, daß die Energiemenge, die in den Stoffen vor der Reaktion chemisch gebunden ist, die gleiche ist bei jeder Temperatur. Sie wird frei durch das Zustandekommen der Reaktion und erhöht vorübergehend die Temperatur der Körper im Kalorimeter. Die Kalorimeterflüssigkeit entzieht der erhitzten Kohlensäure Wärme und die Frage ist nun, ob die Wärmemenge W_v, die bis zur Abkühlung auf die Anfangstemperatur t_1 dem Gase entzogen wird, identisch ist mit dem chemischen Energieinhalt. Dies wird der Fall sein, wenn die physikalische oder Wärmeenergie des Endproduktes, also der CO_2, gleich der physikalischen Energie der Ausgangsstoffe, d. h. des Kohlenstoffs und Sauerstoffs, ist. Diese Energiegrößen kann man aber, etwa von 0^0 C an gerechnet, aus der Temperatur t_1, der spezifischen Wärme c und der Menge der Stoffe berechnen.

Bezeichnet man mit c_1, c_2 die spezifischen Wärmen (für 1 kg bei konstantem Volumen) der Ausgangsstoffe, also c_1 für Kohlenstoff, c_2 für Sauerstoff; ferner mit c_1' diejenige des Endprodukts, der CO_2; sind m_1, m_2, m_1' die entsprechenden Atom- bzw. Molekulargewichte, so müssen die reagierenden Stoffe in entsprechenden Gewichtsmengen vorhanden sein, etwa m_1, m_2, m_2' kg.

Die Wärmeenergie der Ausgangsstoffe ist dann, über 0^0,

$$m_1 c_1 t_1 + m_2 c_2 t_1,$$

diejenige des Endproduktes

$$m_1' c_1' t_1.$$

Wenn nun diese Werte gleich sein sollen, so müßte

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = m_1' c_1'$$

sein. Die Einzelprodukte sind die Atom- bzw. Molekularwärmen der Stoffe, $m_1 c_1$ für Kohlenstoff, $m_2 c_2$ für gasförmigen Sauerstoff, $m_1' c_1'$

für gasförmige Kohlensäure. Prüft man diese Bedingung durch Einsetzung der Versuchswerte, so findet man im vorliegenden Beispiel

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = 2{,}23 + 4{,}88 = 7{,}11$$
$$m_1' c_1' = 7{,}1.$$

In diesem Falle wäre also die Bedingung recht genau erfüllt. Die Molekularwärme der Kohlensäure ist die Summe der Molekularwärmen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs. Dies ist jedoch mehr zufällig. Ein allgemeines Gesetz, wie früher wohl angenommen wurde, liegt hier nicht vor. Seitdem die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur experimentell genauer untersucht wurde, hat man erkannt, daß die Molekularwärme der Verbindung wohl ungefähr gleich der Summe der Molekularwärme ihrer Komponenten ist und daß es eine gewisse Temperatur geben kann, wo dies genau der Fall ist. Bei allen anderen Temperaturen ist jedoch die Summe der Molekularwärme der Komponenten verschieden von der Molekularwärme der Verbindung. Bei 500° ist z. B. oben

$$m_1 c_1 + m_2 c_2 = 5 + 5{,}4 = 10{,}4$$
$$m_1' c_1' = 9{,}5.$$

Es steht hiernach fest, daß die Wärmetönung in der Bombe nicht absolut genau mit der frei gewordenen chemischen Energie U_{ch} identisch ist. Da die physikalische Energie der reagierenden Stoffmenge bei der Reaktion wächst um

$$[m_1' c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)]\, t_1,$$

so ist U_{ch} um diesen Betrag größer als die Wärmetönung $W_{v_{t_1}}$, also

$$U_{ch} = W_{v_{t_1}} + [m_1' c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)]\, t_1.$$

Für die Temperatur t_2 gilt genau das gleiche. Es ist

$$U_{ch} = W_{v_{t_2}} + m_1 c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)]\, t_2.$$

Durch Gleichsetzen erhält man

$$W_{v_{t_2}} - W_{v_{t_1}} = [m_1' c_1' - (m_1 c_1 + m_2 c_2)]\,(t_1 - t_2)$$
$$= [m_1 c_1 + m_2 c_2 - m_1' c_1']\cdot(t_2 - t_1).$$

Da jedoch c_1, c_2, c_1' sich mit der Temperatur stetig ändern, so gilt diese Beziehung genau nur für ein unbeschränkt kleines Temperaturintervall $t_2 - t_1 = dt$ und die entsprechende kleine Änderung $W_{v_{t_2}} - W_{v_{t_1}} = dW_v$, und man erhält

$$dW_v = [m_1 c_1 + m_2 c_2 - m_1' c_1']\, dt.$$

Die Ableitung der Formel stützt sich auf die einfache Reaktion

$$C + O_2 = CO_2.$$

Würde anstatt dessen z. B. vorliegen

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O,$$

so wären die verhältnismäßigen Mengen der reagierenden Stoffe nicht m_1, m_2, m_1', sondern $2\,m_1$, m_2, $2\,m_1'$. Folgt die Reaktion dem allgemeinen Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + n_3' A_3' + \ldots,$$

so sind diese Massen, wenn m_1, m_2, m_3 die Molekulargewichte von A_1, A_2, A_3, und m_1', m_2', m_3' diejenigen von A_1', A_2', A_3' sind, gleich $n_1 m_1$, $n_2 m_2$, $n_3 m_3$ bzw. $n_1' m_1'$, $n_2' m_2'$, $n_3' m_3' \ldots$.

In dem Ausdruck für dW_v treten dann diese Werte an die Stelle von m_1, m_2, m_1' und man erhält, gültig über das allgemeine Reaktionsschema,

$$\frac{dW_v}{dT} = n_1 (m_1 c_1) + n_2 (m_2 c_2) + n_3 (m_3 c_3) + \ldots$$
$$- n_1' (m_1' c_1') - n_2' (m_2' c_2') - n_3' (m_3' c_3') - \ldots \quad (1)$$

oder

$$\frac{dW_v}{dT} = \Sigma n (mc) \quad (2)$$

Die algebraische Summe $\Sigma n (mc)$ bedeutet den Unterschied der Wärmeinhalte (für 1^0) der ursprünglichen Stoffe und ihrer Reaktionsprodukte im Sinne von Gl. 1.

Bei den späteren Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht tritt meistens die Wärmetönung bei konstantem Druck, W_p, auf. Nach Gl. 11, Abschn. 20 ist diese

$$W_p = W_v + \nu \Re_{cal} T,$$

also

$$\frac{dW_p}{dT} = \frac{dW_v}{dT} + \nu \Re_{cal} \quad (3)$$

Mit Gl. 2 erhält man hieraus

$$\frac{dW_p}{dT} = \Sigma n (mc) + \nu \Re_{cal}.$$

Da nun

$$\nu = n_1 + n_2 + n_3 \ldots - n_1' - n_2' - n_3' - \ldots,$$

so wird unter Beachtung der Bedeutung von $\Sigma n (mc)$

$$\frac{dW_p}{dT} = n_1 (m_1 c_1 + \Re_{cal}) + n_2 (m_2 c_2 + \Re_{cal}) + \ldots$$
$$- n_1' (m_1' c_1' + \Re_{cal}) \ldots$$

$m_1 c_1$, $m_2 c_2$, $m_3 c_3 \ldots$ bedeuten die Molekularwärmen bei konstantem Volumen. Bei gasförmigen Stoffen ist die Molekularwärme bei konstantem Druck, mc_p, um $\Re_{cal}$ größer als die bei konstantem Vo-

lumen. Soweit also die beteiligten Stoffe gasförmig sind, sind die Klammerwerte gleich $m_1 c_{p_1}$, $m_2 c_{p_2}$, $\ldots m_1' c_{p_1}'$. Soweit sie dagegen aus festen oder flüssigen Stoffen bestehen, fallen in dem Ausdruck für ν, der die Volumenänderung bei der Reaktion darstellt, die Posten für diese Stoffe weg und somit auch in den Klammerausdrücken die Posten $\mathfrak{R}_{cal}$. Bei den festen und flüssigen Stoffen braucht man im übrigen keinen Unterschied zwischen c_p und c_v zu machen. Man erhält daher

$$\frac{dW_p}{dT} = \Sigma n\,(mc_p) \quad (4)$$

worin die Molekularwärmen mit Rücksicht darauf einzusetzen sind, ob die Stoffe gasförmig, flüssig oder fest sind.

Fig. 72 zeigt den Verlauf von dW_p/dT für die Reaktion

$$C + O_2 = CO_2$$

und zwar vom absoluten Nullpunkt an bis 1800° abs. Die Molekularwärmen von CO_2 und O_2 sind von 273° abs. aufwärts nach den bekannten Versuchen (Bd. I, Abschn. 11) aufgetragen. Zwischen 273° und 0° abs. ist die O_2-Linie nach dem Verlauf bei Wasserstoff und die CO_2-Linie gemäß den Erörterungen in Abschn. 7 extrapoliert. Man erkennt, daß zwischen 0 und 273° abs. die Änderung der Wärmetönung für 1 Grad Temperatursteigerung negativ und äußerst gering, bei $T = 0$ und $T \simeq 273$ sogar null ist. Bei höheren Temperaturen wird sie positiv, um bei 750 bis 800° abs. einen Größt-

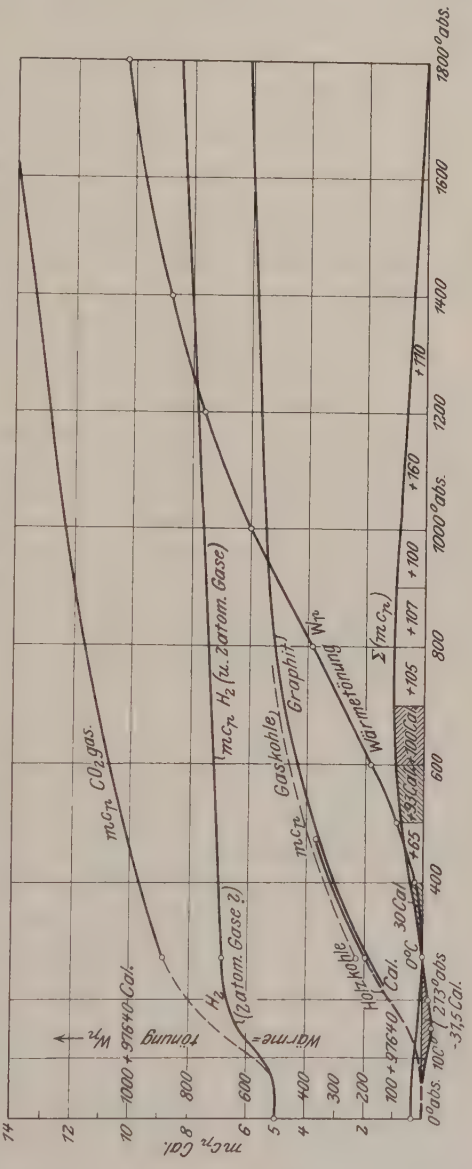


Fig. 72.

wert von rd. $+1$ Cal. für 1 Grad zu erreichen, worauf sie wieder abnimmt.

Die gesamte Änderung der Wärmetönung zwischen zwei beliebigen Temperaturen folgt aus

$$dW_p = \Sigma n (mc_p) \cdot dT$$

zu

$$W_{p_2} - W_{p_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma n (mc_p) \cdot dT.$$

Das Produkt $n(mc_p)dT$ ist ein Streifen der unter der Kurve $\Sigma(mc_p)$ Fig. 72 liegenden Fläche. Daher stellt die schraffierte Fläche zwischen den Ordinaten T_1 und T_2 die ganze Änderung von W_p in diesen Temperaturgrenzen dar.

Ist nun für irgendeine Temperatur, meist für rd. 15° C oder 288 abs., die Wärmetönung aus Versuchen bekannt, so kann man auf gleiche Weise die Werte von W_p längs des ganzen Temperaturgebietes, auf dem die spezifischen Wärmen bekannt sind, graphisch ermitteln, also auch den Wert $(W_p)_0$ im absoluten Nullpunkt. Von diesem Verfahren ist später im Abschn. 40 bei der Untersuchung der chemischen Gleichgewichte ausschließlich Gebrauch gemacht. Die Ermittlungen werden dadurch frei von allen mehr oder weniger willkürlichen Annahmen über die analytischen Funktionen für die spez. Wärmen.

Die Änderungen von W_p zwischen 0 und 1200° abs. sind bei der Kohlenstoffreaktion, wie Fig. 72 zeigt, überaus geringfügig. Weitere Beispiele enthält Abschn. 41—46.

Der II. Hauptsatz bei chemischen Reaktionen.

24. Vermischung von Gasen und Trennung von Gasgemengen auf umkehrbarem Wege. Prinzip der halbdurchlässigen (semipermeabeln) Wände.

Die Vermischung und Entmischung gasartiger Körper sind zwar Vorgänge rein physikalischer Art und sind auch als solche von wesentlichem technischem Interesse (Bd. I, A. 16), die Entmischung insbesondere für die Frage des idealen Arbeitsbedarfs der Herstellung des reinen Sauerstoffs aus der Luft. Eine Rolle von grundsätzlicher Bedeutung spielen sie aber bei der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Reaktionen, zunächst zwischen Gasen. Hier sind in einem Raum immer mindestens zwei Gasarten, sehr häufig drei, vorhanden. Treten nun chemische Reaktionen zwischen denselben auf, so verschwinden Mengen der einen und entstehen Mengen der anderen Bestandteile. Infolge der Reaktionen ändert sich also die Zusammensetzung der Gemenge. Für die Anwendung der Thermodynamik auf chemische Reaktionen zwischen Gasen ist die Aufklärung dieser Vorgänge von grundlegender Bedeutung.

Werden die Räume V_1 und V_2 zweier chemisch verschiedener Gase von gleichem Druck p und gleicher Temperatur T mit-

einander verbunden, so findet erfahrungsgemäß eine allmähliche selbsttätige Vermischung beider Gasarten statt (Diffusion). Die Temperatur und der Gesamtdruck bleiben hierbei aus thermodynamischen Gründen unverändert (Bd. I, Abschn. 16). Nach hinreichend langer Zeit liegt dann in dem gemeinsamen Raume $V_1 + V_2$ eine Gasmischung vor, in der beide Gase gleichmäßig verteilt sind. Innerhalb der Mischung besitzt aber jedes Gas für sich nur einen Teil des Gesamtdruckes p, also auch seines ursprünglichen Druckes. Nach dem Daltonschen Teildruckgesetz sind diese Drücke

$$p_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} p$$

$$p_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} p,$$

also

$$p = p_1 + p_2.$$

Der Vorgang der Vermischung stellt sich hiernach als isothermische Ausdehnung eines jeden der Gase von seinem Anfangsvolumen (V_1 bzw. V_2) auf das gemeinsame Endvolumen $V_1 + V_2$ dar. Diese gewöhnliche Art der Vermischung, die „von selbst" verläuft, ist eine nicht umkehrbare Zustandsänderung für jedes der beiden Gase. Keines von den Gasen leistet bei seiner Ausdehnung äußere Arbeit. Andererseits stellt es sich aber als unmöglich heraus, die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes, d. h. das getrennte Vorhandensein der beiden Gase und zwar unter ihrem früheren Drucke p, ohne Aufwand von Arbeit zu erreichen. Dazu müßte die Mischung mindestens so hoch verdichtet werden, daß zunächst der kleinere Teildruck (p_1) gleich p würde. Dann hätte noch die Entmischung selbst zu erfolgen, die ohne besondere Mittel nicht gelingt, und schließlich wäre das zweite Gas noch bis auf p zu verdichten.

Den Diffusionsvorgang in umkehrbarer Weise zu leiten ist nur unter der Voraussetzung denkbar, daß man beide Gase bei ihrer isothermischen Ausdehnung von V_1 (bzw. V_2) auf $V_1 + V_2$ soviel äußere Arbeit als überhaupt möglich, leisten läßt. Dies sind nach Abschn. 24, Bd. I die Arbeiten

$$p V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

und

$$p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

Während der Ausdehnung müssen hierbei den Gasen von außen Wärmemengen (aus der gleichwarmen Umgebung) zugeführt werden, die gleich diesen Arbeiten im Wärmemaß sind.

Halbdurchlässige Wände.

Zur Verwirklichung dieser Arbeitsleistung bedarf es jedoch eines neuen Mittels, das in den sogenannten **halbdurchlässigen** oder **semipermeablen** Wänden gefunden wurde. Man versteht darunter Trennungswände aus Stoffen, die für eines der Gase durchlässig, für das andere undurchlässig sind. Solche Stoffe gibt es in der Natur. Glühendes Platinblech und Palladiumblech sind z. B. für Wasserstoff leicht durchlässig[1]). Durch eine mit Wasser benetzte Membran diffundiert ein im Wasser leicht lösliches Gas (z. B. Ammoniakgas) rasch, ein schwer lösliches Gas (z. B. Wasserstoff) sehr langsam[2]). Nicht möglich ist es allerdings zurzeit, für jede Gasmischung (z. B. für Luft) halbdurchlässige Wände anzugeben. An dieser Stelle handelt es sich aber mehr um die grundsätzliche Möglichkeit und daraus abzuleitende grundsätzliche Folgerungen.

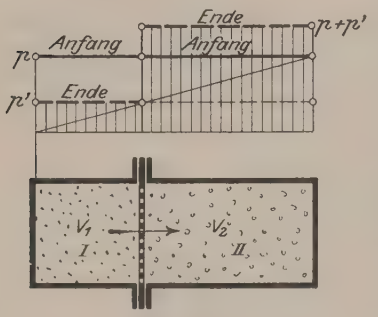


Fig. 73.

Bringt man nun in zwei geschlossene Räume V_1 und V_2, Fig. 73, zwei Gase I und II und trennt die Räume an einer Stelle durch eine Wand, die nur für Gas I durchlässig ist, so tritt, wenn beide Gase ursprünglich den gleichen Druck p und gleiche Temperatur T besitzen, folgendes ein.

Da im Raum V_2 zunächst kein Gas I vorhanden ist, dieses Gas also dort den Teildruck Null besitzt, so diffundiert das Gas I unter dem anfänglichen Überdruck p aus V_1 nach V_2 hinüber. Die Diffusion dauert so lange, bis der Teildruck p' des Gases I im Raume V_2 gleich dem Drucke (p') geworden ist, den es noch im Raume V_1 besitzt. Die unveränderliche Temperatur ist durch den Wärmeaustausch mit der gleich warmen Umgebung bedingt[3]). Der Endwert des Druckes von Gas I ist also

$$p' = \frac{V_1}{V_1 + V_2} p.$$

Im Raume V_1 sinkt der Druck auf diesen Wert. Im Raume V_2 dagegen, wo p' der Partialdruck des Gases I ist und außerdem das Gas II mit dem Druck p vorhanden ist, steigt der Druck p' auf $p + p'$. Die Scheidewand, die anfänglich unbelastet war, ist nach vollendeter Diffusion mit dem Überdruck $(p + p') - p' = p$ gegen den Raum V_1 hin belastet.

---

[1]) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 216.
[2]) W. Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 102.
[3]) Fehlt dieser, so fällt zunächst im Raume V_1 die Temperatur infolge der adiabatischen Ausdehnung des Gases I.

Bei diesem Vorgang wird keine äußere Arbeit geleistet und er ist auch nicht umkehrbar, weil zur Wiederherstellung des Druckes p im Gas I das Volumen $V_1 + V_2$ dieses Gases auf V_1 zu vermindern ist, wozu ein Arbeitsaufwand erfordert wird[1]). Außerdem wären die vermischten Gase im Raume II zu trennen.

Es kann aber auf dieser Grundlage eine Vorrichtung angegeben werden, bei der die Diffusion unter solchem Arbeitsgewinn verläuft, daß sie umkehrbar wird.

Umkehrbare Vermischung. In einem beiderseits geschlossenen Zylinder Fig. 74 befinden sich zwei Kolben A (links) und B (rechts)

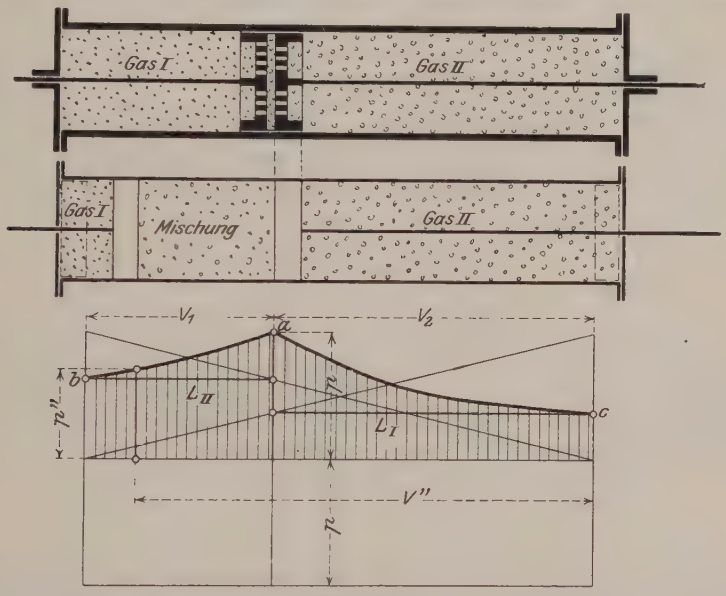


Fig. 74.

auf Kolbenstangen. Die Räume V_1 und V_2 zwischen den Kolben und Zylinderdeckeln in der Stellung, wo sich die Kolben berühren, seien mit zwei chemisch verschiedenen Gasen I und II vom Druck p und der Temperatur T angefüllt. Kolben A sei durchlässig nur für Gas I, Kolben B nur für Gas II. Aus V_1 kann also kein Gas I nach V_2 und aus V_2 kein Gas II nach V_1 gelangen. Dagegen können beide Gase, wenn die Kolben voneinander entfernt werden, in den Raum zwischen den Kolben übertreten, nämlich Gas I durch den halbdurchlässigen Kolben A, Gas II durch den halbdurchlässigen Kolben B. In diesem Raum tritt die Vermischung ein.

Wird zunächst ein ganz geringer Zwischenraum zwischen A und B hergestellt, so entsteht darin von seiten des Gases I der Druck p,

[1]) Die Diffusion ist eben nicht „im Gleichgewicht“ verlaufen.

von seiten des Gases II ebenfalls, und als Summe dieser Teildrücke der Mischungsdruck $2p$. Beide Kolben werden somit in dieser Stellung durch den Überdruck $2p - p = p$ nach links bzw. rechts gedrückt. Läßt man nun zunächst den Kolben A, diesem Überdruck nachgebend, so langsam nach links rücken, daß die Gase I und II Zeit haben, ohne nennenswerten Überdruck durch ihre halbdurchlässigen Wände zu diffundieren, so daß also in jedem Augenblick „Diffusionsgleichgewicht" besteht, so tritt folgendes ein. Der Druck von Gas I bleibt überall unverändert p, während der Druck p'' von Gas II entsprechend der Zunahme seines Gesamtraumes ($V'' = V_2 +$ Mischungsraum) abnimmt, gemäß

$$p'' V'' = p V_2 .$$

p'' ist in der beliebigen Kolbenstellung A' gleichzeitig der im Sinne der Bewegung auf den Kolben A wirkende Überdruck. Der Verlauf von p'' folgt einer gleichseitigen Hyperbel nach Fig. 74 unten links.

Die von p'' im ganzen geleistete, durch die Kolbenstange nach außen übertragene Nutzarbeit ist gleich der unter ab liegenden schraffierten Fläche

$$L_{II} = p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} .$$

Nun wird auch Kolben B nach rechts bewegt. Im Sinne seiner Bewegung wirkt auf ihn der abnehmende Druck p' des Gases I als Überdruck (Gas II besitzt auf beiden Kolbenseiten den gleichen Druck). Dabei wird, bis der Kolben zum rechten Deckel gelangt, auf die Kolbenstange die Nutzarbeit übertragen:

$$L_I = p V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} .$$

Nun stehen beide Kolben in Berührung mit den Deckeln; anstatt der Einzelgase I und II befindet sich im Zylinder die Gasmischung vom gleichen Druck p, gleicher Temperatur T und gleichem Gesamtraum, wie ursprünglich die getrennten Gase. Der Enddruck p der Mischung setzt sich aus den Teildrücken wie folgt zusammen. Für den Endzustand von Gas I gilt

$$p' \cdot (V_1 + V_2) = p V_1 ,$$

für den von Gas II

$$p'' \cdot (V_1 + V_2) = p V_2 ,$$

daher

$$p' = p \frac{V_1}{V_1 + V_2} ,$$

$$p'' = p \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2} ,$$

die zusammen p ergeben.

Die gesamte bei der Vermischung gewonnene Nutzarbeit ist

$$L = L_I + L_{II},$$

also

$$L = pV_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + pV_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad \ldots \quad (1)$$

Die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes, d. h. die Entmischung der Gase in dem Sinne, daß am Ende die getrennten Gase mit einem Druck gleich dem Mischungsdruck p und der Mischungstemperatur T vorhanden sind, kann ohne weiteres mit der gleichen Vorrichtung bewirkt werden. Man braucht nur beide Kolben nacheinander ganz langsam in ihre Anfangslagen zurückzuführen. Dabei ist dann an der Kolbenstange von A die Arbeit L_{II}, an der von B die Arbeit L_I aufzuwenden und die ganze Entmischungsarbeit wird durch Gl. 1 mit negativem Vorzeichen dargestellt.

Ist ursprünglich die Gasmischung vom Volumen

$$V_1 + V_2 = V$$

gegeben, mit den Raumbestandteilen

$$\mathfrak{v}' = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \text{ vom Gase I,}$$

$$\mathfrak{v}'' = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \text{ vom Gase II,}$$

so kann man Gl. 1 auch schreiben:

$$L = pV\left(\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''}\right) \quad \ldots \quad (1a)$$

Die Entmischungsarbeit, die ebenso groß ist, aber anderes Vorzeichen hat, wird also

$$(L) = pV[\mathfrak{v}' \ln \mathfrak{v}' + \mathfrak{v}'' \ln \mathfrak{v}''] \quad \ldots \quad (2)$$

Die bei der Vermischung von außen zuzuführende, bei der Entmischung zu entziehende Wärme ist

$$Q = AL.$$

Man erkennt hiernach, daß der Vorgang der Vermischung in der oben beschriebenen Art vollkommen umkehrbar ist. Zugleich ist ersichtlich, daß zur Entmischung der Gasmischungen in diesem idealen Falle nicht mehr Arbeit aufzuwenden ist, als zur isothermischen Verdichtung der Mischungsbestandteile vom Teildruck auf den Mischungsdruck nötig wäre.

25. Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne Temperaturgefälle. Erweiterung des II. Hauptsatzes für chemische Vorgänge.

Bei der im vorigen Abschnitt behandelten umkehrbaren Vermischung von chemisch verschiedenen Gasen mittels halbdurchlässiger Wände wurde mechanische Arbeit gewonnen, ohne daß sich die Temperatur der arbeitenden Gase oder die der Umgebung änderte, ohne daß ein Überdruck der Gase über den Druck der Umgebung vorhanden war oder ein chemischer Umsatz zwischen den Gasen stattfand. Da sich die innere physikalische und chemische Energie der Gase somit nicht änderte, so kann der Arbeitsgewinn nur aus der Wärme der Umgebung stammen. Die bei der isothermischen Ausdehnung (bis zu den Partialdrücken der Mischung) den Gasen zugeführte Wärmemenge Q wird vollständig in **nutzbare** Arbeit verwandelt.

Diese Tatsache steht in teils scheinbarem, teils wirklichem Widerspruch mit der früheren, gewöhnlichen Fassung des II. Hauptsatzes Bd. I, Abschn. 40, wonach die Verwandlung von Wärme in mechanische Nutzarbeit nur nach Maßgabe des Temperaturgefälles möglich sein soll, also niemals vollständig und bei mangelndem Temperaturgefälle überhaupt nicht. Dieses Carnot-Clausiussche Prinzip, gegen dessen Gültigkeit nichts einzuwenden ist, solange man nur die Arbeitsfähigkeit der Wärme zufolge ihres Temperaturgefälles im Auge hat, deckt jedoch den Inhalt des II. Hauptsatzes nicht mehr vollständig, sobald bei dem Vorgange der Verwandlung von Wärme in Arbeit unmittelbare oder mittelbare chemische Einflüsse auftreten[1]). Indem im vorigen Abschnitt die halbdurchlässigen Wände eingeführt wurden, von denen die Moleküle des einen Gases in völlig entgegengesetzter Weise beeinflußt werden, als die des anderen, tritt eine Wirkung in Erscheinung, die dem Carnot-Clausiusschen Prinzip fremd ist. Eine chemische Reaktion zwischen den beiden Gasen findet zwar dabei nicht statt, aber die auslesende Eigenschaft der halbdurchlässigen Wand, vermöge deren die eine Molekülart zurück-

[1]) Die Arbeit eines isothermisch expandierenden gespannten Gases (Druckluftmotor), die auch ganz durch Verwandlung von Wärme der Umgebung ohne Temperaturgefälle entsteht, befindet sich nur in scheinbarem Gegensatz zu dem Carnot-Clausiusschen Prinzip. Das Gas ist nämlich zur Arbeitsleistung nur dadurch befähigt, daß es einen höheren Druck als seine Umgebung besitzt. Diesen Druck besitzt es aber nicht von Anfang aus sich selbst, sondern es muß ihn, gleichgültig zu welcher Zeit, durch künstliche Verdichtung erlangt haben. Dazu war ein mindestens ebenso großer mechanischer Arbeitsaufwand erforderlich. Es handelt sich hier um nichts weiter als eine Aufspeicherung mechanischer Arbeit in dem Gase und der Vorgang ist wesentlich der gleiche, wie bei der Aufspeicherung von Arbeit in einer vollkommen elastischen Feder.

Die Gesamtheit der Vorgänge bei der Herstellung der Druckluft im Kompressor und bei dem Verbrauch der Druckluft im Motor bildet einfach einen im Prinzip umkehrbaren, isothermischen Kreisprozeß, bei welchem im ganzen Wärme weder verbraucht noch erzeugt wird. Auch Arbeit wird weder verbraucht noch erzeugt, sondern nur übertragen.

gehalten, die andere durchgelassen wird, ist als Wechselbeziehung zwischen verschiedenartigen Stoffen wohl mehr chemischer als physikalischer Natur. Man kann sie freilich auch rein mechanisch so erklären wollen, daß die Zwischenräume zwischen den Molekülen der Wand kleiner seien als die Moleküle des einen, aber größer als die des anderen Gases. Wie dem auch ist, jedenfalls vermittelt die Tatsache der halbdurchlässigen Wände den Übergang zur Thermodynamik der chemischen Zustandsänderungen, soweit der II. Hauptsatz in Frage kommt.

Zu der allgemeinsten Fassung dieses Satzes, der Unmöglichkeit des sog. Perpetuum mobile zweiter Art, steht auch die hier vorliegende Wärmeverwandlung nicht im Gegensatz. Diese ist nämlich an das getrennte Vorhandensein chemisch verschiedener Gase geknüpft. Nur insoweit solche Gase in beliebigen Mengen zur Verfügung stünden, ließe sich die Wärme der Umgebung ohne Temperaturgefälle in unbeschränktem Maße in Arbeit umsetzen, vorausgesetzt, daß die geeigneten halbdurchlässigen Wände zu beschaffen wären.

Aber selbst angenommen, diese Bedingungen wären erfüllt, so wäre trotzdem ein Perpetuum mobile, durch das weiter nichts bewirkt würde als Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne sonstige Veränderungen, hierdurch nicht gegeben. Gleichzeitig mit der Arbeitsleistung tritt nämlich eine Vermischung der Arbeitsgase ein, wodurch diese für fernere Arbeitsleistung unbrauchbar werden. In dem Maße, als Arbeit gewonnen wird, wird nicht allein Wärme, sondern auch Betriebsgas verbraucht, nicht anders als bei den gewöhnlichen Methoden der Arbeitsgewinnung. Allerdings ist es zweckmäßig, dem Begriff des Perpetuum mobile zweiter Art eine solche Fassung zu geben, daß dieses neben dem Carnot-Clausiusschen Prinzip auch den Fall der isothermischen Wärmeverwandlung im obigen Sinne umfaßt[1]).

Aus einem vorhandenen Wärmevorrat (Wärmebehälter) mechanische Nutzarbeit zu gewinnen ist nur möglich,

1. wenn noch ein zweiter Wärmebehälter von tieferer Temperatur vorhanden ist, oder

2. wenn, bei fehlendem Temperaturgefälle, ein Vorrat geeigneter Betriebsstoffe vorhanden ist, die laufend in dem Maße verbraucht (d. h. zur weiteren Arbeitsleistung unbrauchbar) werden, als Arbeit gewonnen wird.

Die erste Bedingung enthält das Carnotsche Prinzip, die zweite das Prinzip der Wärmeverwandlung ohne Temperaturgefälle mittels chemisch verschiedener Stoffe und halbdurchlässiger Wände, sowie mittels isothermischer Ausdehnung von Druckluft oder anderer Gase,

[1]) Die von M. Planck gegebene Fassung lautet: „Es ist unmöglich, eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs".

die zwar die Umgebungstemperatur, aber einen höheren Druck als die Umgebung (die Atmosphäre) besitzen (Bd. I, Abschn. 40).

Denkt man sich den Wärmevorrat unbeschränkt groß, wie den unserer Umgebung, so würde die Maschine, die, ohne eine der beiden Bedingungen zu erfüllen, fortlaufend Wärme verbrauchen und Arbeit leisten würde, ein Perpetuum mobile zweiter Art sein.

26. Änderung der Entropie bei der Vermischung von zwei oder mehr Gasen.

Läßt man zwei getrennte Gase sich einmal in gewöhnlicher Weise, dann auf umkehrbarem Wege nach Abschn. 24 vermischen, so erhält man beide Male die gleiche Änderung der Entropie; denn diese ist eine reine Zustandsgröße sowohl für den getrennten Zustand der Gase als auch für die Gasmischung. Daher muß auch der Unterschied ihrer Werte in beiden Zuständen, d. h. die Änderung der Entropie bei der Vermischung einen bestimmten, von dem Verlauf des Mischungsvorgangs unabhängigen Wert besitzen. Dieser Wert kann aber nur mit Hilfe des umkehrbaren Vorgangs berechnet werden, da nur für diesen die Gleichung der Entropieänderung Geltung besitzt,

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}.$$

In unserem Falle ist nun $T =$ konst., daher

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

mit Q als gesamter von außen zugeführter Wärme.

Nach Abschn. 24 ist die bei der umkehrbaren Vermischung zuzuführende Wärme

$$Q = A\,p \cdot V_1 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + A\,p V_2 \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

oder mit

$$p V_1 = G_1 R_1 T, \qquad p V_2 = G_2 R_2 T$$

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{1}{\mathfrak{v}'}, \qquad \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{1}{\mathfrak{v}''}$$

$$Q = A\,G_1 R_1 T \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + G_2 \cdot A\,R_2 T \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \quad \ldots \quad (2)$$

In anderer Form erhält man mit

$$p V_1 = p \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot (V_1 + V_2) = p \cdot \mathfrak{v}' \cdot V,$$

$$p V_2 = p \cdot \mathfrak{v}'' \cdot V,$$

$$\Delta S = \frac{A p V}{T} \cdot \left[\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

oder mit Gl. 2 Abschn. 24

$$\Delta L = T \cdot \Delta S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Nun ist in Gl. 2 der Ausdruck

$$A R_1 \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} = A R_1 \cdot \ln \frac{p}{p'}$$

nach Bd. I Absch. 28 die Entropieänderung der Gewichtseinheit eines Gases, wenn es sich von p bis p' isothermisch in umkehrbarer Weise (oder unter Leistung „maximaler Arbeit“) ausdehnt. Der erste Summand in Gl. 2 ist somit die Entropiezunahme von G_1 kg, also der ganzen beteiligten Masse des Gases I. Ebenso ist der zweite Summand die Entropiezunahme der ganzen Gasmenge II.

Man kann daher Gl. 2 wie folgt aussprechen:

Die Entropieänderung bei der Vermischung zweier Gase von ursprünglich gleichem Druck und gleicher Temperatur ist gleich der Summe der Entropieänderungen der Einzelgase, wenn diese sich isothermisch und umkehrbar bis auf ihre Partialdrücke in der Mischung ausdehnen würden.

Denkt man sich umgekehrt die Gasmischung als ursprünglich gegeben, so läßt sich über ihre Entropie folgendes aussagen. Entmischt man die Gase nach dem Verfahren unter Abschn. 24, wobei die getrennten Gase den gleichen Druck erlangen wie vorher die Mischung, so nimmt die Entropie um den Wert ΔS nach Gl. 3 (identisch mit Gl. 2) ab. Läßt man sie darauf einzeln sich unter Arbeitsleistung isothermisch bis auf ihre ursprünglichen Partialdrücke ausdehnen, so nimmt die Entropie wieder um den gleichen Betrag zu. Durch den Entmischungsvorgang ändert sich also die Entropie gar nicht, wenn man die entmischten Gase auf Drücke gleich ihren früheren Partialdrücken gebracht denkt. Die Entropie vor der Entmischung, d. h. die Entropie des Gasgemenges, ist somit gleich der Entropie nach der Entmischung. Da nach der Entmischung zwei Einzelgase vorliegen, deren Gesamtentropie gleich der Summe ihrer Entropiewerte ist, so kann man aussprechen:

Die Entropie einer Gasmischung ist gleich der Summe der Entropien der Mischungsbestandteile, wenn jeder einzelne Bestandteil bei dem Druck (Partialdruck) betrachtet wird, den er in der Mischung besitzt. (Satz von Gibbs.)

Es ist leicht einzusehen, daß dieser Satz für Gasmischungen von beliebig vielen Bestandteilen gilt.

Erfolgt die Vermischung zweier Gase in gewöhnlicher nicht umkehrbarer Weise, so ist bei gleichem Endzustand auch der Endwert der Entropie der gleiche und die Zunahme der Entropie durch Gl. 3 gegeben, die in jedem Falle einen positiven Wert liefert. Dagegen

geht die Arbeit AL nach Gl. 4, die bei der umkehrbaren Vermischung gewonnen wird, bei der nicht umkehrbaren Vermischung verloren, und der Verlust ist proportional der eintretenden Entropievermehrung AS.

Die Sätze gestatten eine für chemische Zustandsänderungen sehr wichtige Anwendung.

Denkt man sich nämlich, es verschwinden oder es entstehen in einer Gasmischung von sehr großer Masse kleine Mengen eines oder mehrerer Bestandteile infolge chemischer Verbindung von Bruchteilen der Masse, so ändern sich die Partialdrücke nur verschwindend wenig und ebenso die Volumenbruchteile v', v''. Man kann dann in Gl. 2 die Werte $\ln 1/v'$ und $\ln 1/v''$ als unveränderlich annehmen und die Entropie der ganzen Masse ändert sich einfach um die Beträge (AG_1) $AR_1 \ln 1/v'$ usw., d. h. sie vermindert sich um die Entropiebeträge der verschwundenen und sie vermehrt sich um diejenigen der neu gebildeten Massen.

Mit Hilfe dieses Satzes ergibt sich eine sehr elegante Lösung des Problems des chemischen Gleichgewichts. Wir werden jedoch im folgenden den anschaulicheren Weg einschlagen, auf dem die Verbindung mit den einfachen ursprünglichen Begriffen gewahrt bleibt. Gerade für die schwer vorstellbaren chemischen Zustandsänderungen empfiehlt sich diese Methode, die auch von den experimentellen Forschern bevorzugt wird, mehr als die Verwendung des Entropiebegriffes[1]).

27. Maximale Arbeit isothermischer chemischer Reaktionen.

Die mechanische Nutzarbeit, die bei irgendeiner chemischen Zustandsänderung (Reaktion) gewonnen wird, kann beim gleichen Endergebnis des Prozesses sehr verschiedene Werte besitzen. Verbrennt man z. B. Kohlenoxydgas mit Sauerstoff in einem unausdehnbaren Gefäß und läßt das Verbrennungsprodukt dann sich abkühlen, so wird gar keine Arbeit, sondern nur Wärme gewonnen; verläuft der gleiche Vorgang bei durchweg konstantem Druck, so hat das Gas, nachdem es bis auf die Anfangstemperatur abgekühlt ist, nicht nur keine Arbeit nach außen abgegeben, sondern wegen der Raumverminderung bei der Reaktion sogar Arbeit von außen aufgenommen. Läßt man aber dasselbe Gasgemisch in einer Gasmaschine verbrennen und den Gasmaschinenprozeß durchlaufen (wobei man es sich, um bei dem isothermischen Vorgang zu bleiben, am Ende bis auf die Anfangstemperatur abgekühlt denken kann), so wird eine Arbeitsmenge gewonnen, die bis zu 30 v. H. der Verbrennungswärme betragen kann. Es ist nun von größtem Interesse zu wissen, wie der

[1]) Ganz anders ist die Sachlage bei den physikalischen, d. h. rein thermischen Zustandsänderungen, da diese in den seltensten Fällen isothermisch verlaufen. Hier ist der Gebrauch des Entropiebegriffes ebenso unentbehrlich, als er bei rein chemischen isothermischen Änderungen entbehrlich ist.

Vorgang zu leiten wäre, damit die denkbar größte Arbeit gewonnen würde, die sogenannte „maximale Arbeit des (isothermischen) chemischen Prozesses"; und ferner, wie groß diese Arbeit L_{max} wäre.

Bei der in Abschn. 24 behandelten isothermischen Zustandsänderung der Gasvermischung wird gar keine mechanische Arbeit gewonnen, wenn die Vermischung in der gewöhnlichen Weise erfolgt, dagegen ein maximaler Arbeitsbetrag, wenn der Vorgang umkehrbar, wie dort gezeigt, geleitet wird. Dies ist nur ein besonderer Fall eines allgemein gültigen Gesetzes.

Die größtmögliche Nutzarbeit wird bei einem isothermischen Prozeß mit bestimmtem Endergebnis dann gewonnen, wenn der Prozeß in allen seinen Teilen umkehrbar verläuft. Alle umkehrbaren isothermischen Verfahren ergeben den gleichen Wert der Arbeit.

Würde es nämlich umkehrbare Prozesse geben, die Arbeiten $L < L_{max}$ lieferten, so würde sich folgender Widerspruch mit dem II. Hauptsatz ergeben. Man könnte die Körper einen Kreisprozeß mit Rückkehr zum Anfangszustand beschreiben lassen, derart, daß auf dem nach dem 1. Verfahren zurückgelegten Hinweg $a\,b$ (z. B. Verbrennung) die Arbeit L_{max} gewonnen, dagegen auf dem nach dem 2. Verfahren beschriebenen Rückweg $b\,a$ (z. B. Dissoziation) die Arbeit L aufgewendet würde, Fig. 75. Dann würde bei einem vollständigen Kreisprozeß die Arbeit $L_{max} - L$ gewonnen. Diese Arbeit könnte aus der Wärme der Umgebung stammen, wogegen nichts einzuwenden wäre; aber sie würde geleistet, ohne daß in den Arbeitskörpern (z. B. Wasserstoff-Sauerstoffgemisch) irgendeine Veränderung zurückbliebe, da diese am Ende des Kreisprozesses wieder im Anfangszustand (a) wären. Dies widerspricht aber dem II. Hauptsatz in der Fassung nach Abschn. 25.

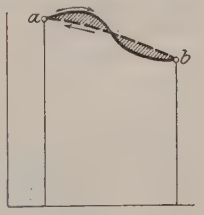


Fig. 75.

Daher gibt es für eine isothermische Reaktion mit bestimmtem Endergebnis keinen umkehrbaren Vorgang, der einen kleineren Gewinn an mechanischer Arbeit leistet, als irgendein anderer. Jedes nicht umkehrbare Verfahren liefert dagegen einen kleineren Arbeitsgewinn als L_{max}, bis herab zu Null und u. U. noch weniger.

Die maximale Arbeit der chemischen Reaktionen wird im folgenden stets im Wärmemaß ausgedrückt und mit $\mathfrak{A}$ bezeichnet werden.

$$\mathfrak{A} = A \cdot L_{max} = \frac{1}{427} L_{max}.$$

Es ist eine Hauptaufgabe der chemischen Thermodynamik, den Wert der maximalen Arbeit für die verschiedensten Reaktionen zu ermitteln. Dabei wird von den halbdurchlässigen Wänden in ganz ähnlicher Weise Gebrauch gemacht, wie in Abschn. 24 bei der umkehrbaren Gasvermischung (Abschn. 31).

Die Größe $\mathfrak{A}$ ist übrigens eine reine Zustandsgröße, wie p, v, T, J, U, S, da sie nicht abhängig ist von dem (umkehrbaren) Wege, auf dem der Körper bei Leistung dieser Arbeit aus seinem Anfangs- in seinen Endzustand übergeht. Sie ist, wie die Entropie, für eine Reaktion zwischen bestimmten Körpern vollständig bestimmt, wenn die Temperatur und der Druck (oder das Volumen) gegeben sind, unter denen die Reaktion stattfindet. Über ihren Zusammenhang mit der Entropie vgl. Abschn. 28.

28. Größte Arbeitsfähigkeit der Wärme beim Temperaturfall. Änderung der maximalen Arbeit isothermischer Reaktionen mit der Temperatur. Allgemeiner mathematischer Ausdruck des II. Hauptsatzes für isothermische chemische Reaktionen.

Die Frage nach der größtmöglichen Arbeit L, die mit einer Wärmemenge Q_1 geleistet werden kann, wenn ihre Temperatur von T_1 auf T_2 sinkt, wurde bereits in Bd. I, Abschn. 41 behandelt (Carnotscher Kreisprozeß). Sie bildete die Grundlage für die Aufstellung des II. Hauptsatzes.

Man erhielt

$$L = \frac{Q_1}{A} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Dabei war Voraussetzung, daß die Wärme Q_1 bei der unveränderlichen Temperatur T_1 zugeleitet (d. h. aus einem sehr großen Wärmevorrat bezogen) wurde und die Wärmeableitung bei der unveränderlichen Temperatur T_2 erfolgte. Der Temperaturfall im Arbeitskörper mußte durch adiabatische Ausdehnung bewirkt werden. Es ergab sich, daß der größte Arbeitsgewinn unabhängig ist von der Art des arbeitenden Körpers. Jedoch war damals keine Rede davon, daß in diesen Körpern (Gasen, Dämpfen, Flüssigkeiten) während des Kreisprozesses auch chemische Veränderungen eintreten könnten. Davon mußte schon deshalb abgesehen werden, weil diese Reaktionen, wie die physikalischen Zustandsänderungen im Carnot-Prozeß, umkehrbar angenommen werden müßten und die Frage nach der thermodynamischen Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen einer Behandlung für sich bedarf. Die Gültigkeit des Carnot-Clausiusschen Prinzips ist daher im I. Bd. lediglich für Zustandsänderungen physikalischer Art bewiesen. Die Annahme, daß dieses Prinzip auch noch richtig ist, wenn umkehrbare chemische Reaktionen beteiligt sind, ist allerdings naheliegend und unter der Voraussetzung der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art auch notwendig. Aber sie ist ohne Bedeutung für die Anwendung, solange die Möglichkeit und Realität umkehrbarer chemischer Zustandsänderungen nicht bewiesen ist. In Wirklichkeit, z. B. im Kraftmaschinenbetrieb, liegen die Verhältnisse so, daß gerade das Auftreten chemischer Reaktionen innerhalb des Arbeitsprozesses stets in nicht umkehrbarer Weise erfolgt und daher nicht mit demjenigen maximalen Arbeitsgewinn verbunden sein kann, der einer gleichen, aber umkehrbaren chemischen Reaktion entsprechen würde. Es wird später gezeigt (Abschn. 41—46), daß die maximale Arbeit chemischer Reaktionen sich oft, z. B. bei der Verbrennung des Kohlenstoffes, fast gar nicht vom Heizwert unterscheidet. Dann ist aber der naturgesetzlich mögliche Höchstwert der mechanischen Ausnützung chemischer Energie viel höher als derjenige, den man selbst bei sehr hohen, durch nicht umkehrbare chemische Reaktionen bewirkten Temperaturen nach dem physikalischen Carnot-Prozeß oder einem anderen Prozeß höchstens zu erwarten hat.

Es ist daher notwendig, die Arbeitsleistung der Wärme beim Temperaturfall unter Beteiligung chemischer Vorgänge für sich zu behandeln und

zwar derart, daß Änderungen des physikalischen Zustandes, sofern sie nicht ganz vermieden werden können, auf das einfachste beschränkt bleiben. Nur so können auch die Bedingungen der Verwandelbarkeit der chemischen Energie in mechanische Arbeit klarer hervortreten.

Zu diesem Zweck kann die in Abschn. 24 behandelte umkehrbare Vermischung zweier chemisch verschiedener Gase verwendet werden. Im Verlaufe der Vermischung wird den Gasen die Wärmemenge Q_1 aus einem sehr großen Wärmebehälter von der Temperatur T zugeführt. Dabei ändert sich der Druck der Gase durch isothermische Ausdehnung längs den gleichseitigen Hyperbeln $0 - 1$ und $0 - 1'$, Fig. 76. Die von den Gasen geleisteten Arbeiten sind die in Fig. 74, Abschn. 24 schraffierten Flächen unter $0 - 1$ und $0 - 1'$, zusammen gleich der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ des Vorgangs. In den Zustandspunkten 1 und 1′ liegt statt der Einzelgase die Gasmischung vom gleichen Druck p und vom Volumen $V = V_1 + V_2$ vor. Wir führen nun diese Gasmischung in den ursprünglichen Zustand (0) der getrennten Gase vom Drucke p nicht durch direkte Entmischung zurück, sondern auf folgendem Wege. Bevor die Entmischung beginnt, kühlen wir die Gasmischung bei unverändertem Volumen um dT ab. Alsdann entmischen wir mittels der halbdurchlässigen Kolben ohne Temperaturänderung und erwärmen zuletzt beide Gase unter ihrem unveränderlichen Endvolumen (V_1 und V_2) um dT.

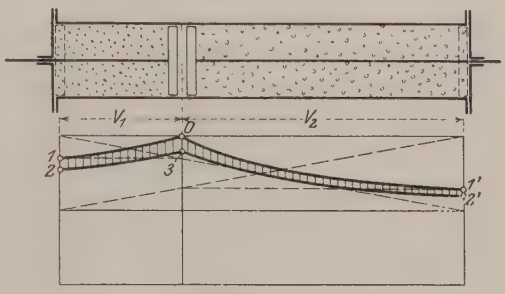


Fig. 76.

Auf diese Weise wird ein in allen seinen Teilen umkehrbarer Kreisprozeß beschrieben, für dessen Verlauf die chemische Verschiedenheit der Gase eine Grundbedingung ist. Der umkehrbare Mischungs- und Entmischungsvorgang bildet übrigens auch später die Grundlage für die Verwirklichung thermodynamisch umkehrbarer chemischer Reaktionen (Abschn. 31).

Die Wärme- und Arbeitsverhältnisse sind nun folgende:

Die bei der Abkühlung um dT der Gasmischung entzogene Wärmemenge ist $G c_v dT$, die bei der späteren Erwärmung um dT den Einzelgasen wieder zugeführten Wärmemengen sind $G_1 c_{v_1} dT$ und $G_2 c_{v_2} dT$. Da nun für Gase die spezifischen Wärmen vom Druck unabhängig sind, so gilt nach Abschn. 16, Bd. I

$$G c_v = G_1 c_{v_1} + G_2 c_{v_2}.$$

Die im ganzen bei der Abkühlung und Erwärmung um dT den Gasen zugeführten Wärmemengen sind daher gleich null und scheiden aus der Rechnung aus.

Die bei der Vermischung auf den Wegen $0 - 1$ und $0 - 1'$ den Gasen zugeführte Wärme sei Q_1, die bei der Entmischung auf den Wegen $2 - 3$ und $2' - 3$ im ganzen entzogene und nach einem Wärmebehälter von der Temperatur $T - dT$ abzuleitende Wärme sei Q_2. Dann ist also den Gasen während des Kreisprozesses die Wärme

$$Q_1 - Q_2 = \Delta Q$$

zugeführt worden. Da diese Wärme am Ende des Kreisprozesses nicht mehr in den Gasen enthalten ist, so kann sie nur in Arbeit verwandelt sein.

Nun wird nach Abschn. 24, Gl. 1a, bei der Vermischung die Arbeit geleistet (im Wärmemaß)

$$A L_1 = \mathfrak{A}_1 = A p V \cdot \left[\mathfrak{v}' \cdot \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right]$$

oder mit

$$p V = G R T$$

$$\mathfrak{A}_1 = A G R \left[\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right] \cdot T.$$

Während der Entmischung sind die Größen G, R, $\mathfrak{v}'$, $\mathfrak{v}''$ die gleichen wie bei der Vermischung, da die vorhergegangene Abkühlung um dT bei konstantem Volumen erfolgte. Daher ist die zur Entmischung aufzuwendende Arbeit

$$\mathfrak{A}_2 = A G R \left[\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right] \cdot [T - \Delta T].$$

Der Arbeitsgewinn infolge des Kreisprozesses ist also

$$\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2 = \Delta \mathfrak{A} = A G R \left[\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right] \cdot \Delta T \quad \ldots (1)$$

Die den Gasen bei dem Kreisprozeß aus dem Wärmebehälter von der Temperatur T zugeleitete Wärme ist

$$Q_1 = A L_1 = \mathfrak{A}_1,$$

also

$$Q_1 = A G R \left[\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right] \cdot T \quad \ldots \ldots (2)$$

Von dieser Wärme wird also im Kreisprozeß in mechanische Arbeit verwandelt der Bruchteil

$$\frac{\Delta \mathfrak{A}}{Q_1} = \frac{A G R \left[\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right] \cdot \Delta T}{A G R \left[\mathfrak{v}' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}'} + \mathfrak{v}'' \ln \frac{1}{\mathfrak{v}''} \right] \cdot T}$$

oder

$$A\mathfrak{A} = Q_1 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (3)$$

oder für unbeschränkt kleine Temperaturänderung

$$\boldsymbol{d\mathfrak{A} = Q \cdot \frac{dT}{T}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (4)$$

wenn man den Index 1 bei Q wegläßt.

Diese Nutzarbeit wird geleistet, wenn die Wärmemenge Q aus dem Wärmebehälter mit der Temperatur T entnommen und mittels des obigen Kreisprozesses nach dem Wärmebehälter mit der um dT tieferen Temperatur befördert wird.

Dieses Ergebnis behält nun seine Richtigkeit für jeden anderen, umkehrbaren Kreisprozeß, bei dem die gleiche Wärmemenge Q das gleiche Temperaturgefälle dT zurücklegt. Würde nämlich mit Hilfe irgendeines anderen Prozesses, bei dem auch chemische Reaktionen zwischen den Körpern stattfinden könnten, etwa eine kleinere Arbeit $d\mathfrak{A}' < d\mathfrak{A}$ gewonnen, so ergäbe sich ein Widerspruch mit dem II. Hauptsatz, wie folgt.

Bei einem motorischen Kreisprozeß der ersten Art würde die Arbeit $d\mathfrak{A} = dQ$ gewonnen und die Wärmemenge $Q - d\mathfrak{A}$ in den kälteren Behälter gefördert.

Bei einem motorischen Prozeß der zweiten Art würde die Arbeit $d\mathfrak{A}' = dQ'$ gewonnen und die Wärmemenge $Q - d\mathfrak{A}'$ in den kälteren Behälter gefördert. Dagegen könnte mit einem rückläufigen Prozeß (Kälteprozeß) der gleichen Art die Wärme $Q - d\mathfrak{A}'$ dem kälteren Behälter entnommen und zusammen mit der für den Prozeß aufzuwendenden Arbeit $d\mathfrak{A}'$, die in Wärme verwandelt wird, in den oberen Behälter befördert werden. Im ganzen würde also dieser Behälter bei dem Kälteprozeß den Wärmezuwachs $Q - d\mathfrak{A}' + d\mathfrak{A}' = Q$ erfahren.

Führt man nun zuerst den motorischen Prozeß nach der alten Art aus und darauf den Kälteprozeß nach der neuen Art, so entnimmt man dem oberen Behälter im ganzen die Wärme $Q - Q = 0$ und dem unteren Behälter die Wärme $Q - d\mathfrak{A}' - (Q - d\mathfrak{A}) = d\mathfrak{A} - d\mathfrak{A}'$. Ferner gewinnt man im ganzen die Arbeit $d\mathfrak{A} - d\mathfrak{A}'$.

Dieses Verfahren würde also ermöglichen, fortdauernd ohne irgendwelche sonstigen Veränderungen Wärme aus dem unteren Wärmebehälter in mechanische Arbeit umzusetzen. Dies widerspricht zwar nicht dem I., aber dem II. Hauptsatz. Daher gilt Gl. 4 für jeden beliebigen Kreisprozeß, wenn er nur umkehrbar verläuft.

Ein Carnotscher Kreisprozeß z. B. würde von der zugeführten Wärme Q bei einem sehr kleinen Temperaturgefälle $T_1 - T_2 = dT$ den Bruchteil

$$A\,dL = Q \cdot \frac{dT}{T}$$

in Nutzarbeit verwandeln, also ebensoviel wie der obige Mischungsprozeß.

Gl. 4 oben kann als der allgemeine mathematische Ausdruck des II. Hauptsatzes für isothermische chemische Reaktionen betrachtet werden.

Beziehung zwischen der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ und der Entropie S.

Nach Abschn. 26 nimmt die Entropie bei der umkehrbaren isothermischen Vermischung zu um

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}.$$

Andererseits ist nach Gl. 4 auch

$$\frac{Q}{T} = \frac{d\mathfrak{A}}{dT}.$$

Daher gilt

$$S_2 - S_1 = \frac{d\mathfrak{A}}{dT}, \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

oder wenn man die Entropie im Anfangszustand $S_1 = 0$ setzt und im Endzustand mit S bezeichnet

$$S = \frac{d\mathfrak{A}}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots (5a)$$

Nimmt also, wie nach Gl. 4 im Falle des Vermischungsvorgangs, die maximale Arbeit ab ($d\mathfrak{A}$ negativ), wenn der Prozeß bei niedrigerer Temperatur durchgeführt wird (dT negativ), so ist $d\mathfrak{A}/dT$ positiv, d. h., die Entropie nimmt bei dem Vermischungsvorgang zu, wie auch in Abschn. 26 gezeigt.

1. Bemerkung. Man kann $d\mathfrak{A}$ in Gl. 4 als den Arbeitsgewinn (also als eine positive Größe) auffassen, den der Kreisprozeß liefert, wenn die

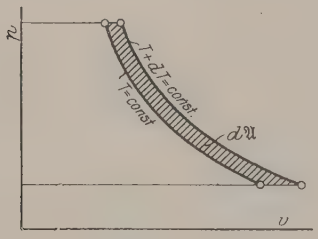


Fig. 77.

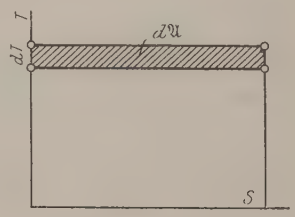


Fig. 78.

untere Temperatur um dT tiefer ist als die obere. Soll dann dT, wie sonst üblich, eine Temperaturänderung bedeuten, nicht speziell eine Temperatursenkung, so müßte geschrieben werden

$$d\mathfrak{A} = -Q \cdot \frac{dT}{T},$$

damit bei negativem dT ein positiver Wert der Arbeit herauskommt.

Andererseits kann $d\mathfrak{A}$ auch, wie stets im folgenden, als die Änderung der maximalen Arbeit aufgefaßt werden, wenn die Zustandsänderung (Vermischung, chemische Reaktion) bei einer um dT von T verschiedenen Temperatur abläuft. Dann muß dT, wenn es eine Temperaturabnahme bezeichnen soll, negativ eingeführt werden. Auch $d\mathfrak{A}$ ergibt sich dann nach Gl. 4, wie es bei dem Mischvorgang sein muß, negativ.

2. Bemerkung. Nach Gl 5 und 5a ist die bei irgendeinem isothermischen Vorgang eintretende Änderung der Entropie gleich der Abgeleiteten der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ nach der Temperatur. Im einfachsten Falle, der umkehrbaren sothermischen Ausdehnung eines Gases vom Druck p_1 auf p_2 Fig. 77 ist

$$\mathfrak{A} = A p_1 v_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = A R T \ln \frac{p_1}{p_2},$$

also

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = A R \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Dieser Wert muß mit der Entropiezunahme bei der Ausdehnung identisch sein, was nach Bd. I, 29 in der Tat der Fall ist.

Wesentlich ist dabei, daß die Beziehung $d\mathfrak{A} = S dT$ nicht auf Gase beschränkt ist, sondern ebenso für die isothermische Ausdehnung beliebiger Dämpfe, sowie für beliebige isothermische chemische Reaktionen gilt, und somit der Entropiebegriff und das Entropiediagramm Fig. 78 unbeschränkt anwendbar ist.

29. Vereinigung des I. und II. Hauptsatzes für isothermische chemische Zustandsänderungen.

(Helmholtzsche Gleichung.)

Bei einer beliebigen chemischen Reaktion, z. B. der Verbrennung von Kohlenoxydgas mit Sauerstoff, sei die gesamte innere Energie des Systems nach erfolgter Abkühlung auf die Anfangstemperatur um U kleiner geworden; während der Reaktion werde die Wärmemenge Q zugeführt und die Arbeit AL vom System geleistet. Dann gilt (nach Abschn. 20) auf Grund des I. Hauptsatzes

$$U = AL - Q \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Erfolgt nun die Reaktion auf einem umkehrbaren Wege, so ist AL identisch mit der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ im Wärmemaß

$$AL = \mathfrak{A}.$$

Dann wird

$$U = \mathfrak{A} - Q \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1a)$$

Nach dem II. Hauptsatz besteht ferner, für die umkehrbare Reaktion, zwischen $\mathfrak{A}$, Q und der absoluten Temperatur T nach Abschn. 28 die Beziehung

$$d\mathfrak{A} = Q \cdot \frac{dT}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Führt man den Wert von Q aus Gl. 2

$$Q = T \cdot \frac{d\mathfrak{A}}{dT}$$

in Gl. 1a ein, so wird

$$\mathfrak{A} - U = T \cdot \frac{d\mathfrak{A}}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

Diese Gleichung, die zuerst von Helmholtz gefunden wurde, enthält beide Hauptsätze und wird später vielfach benutzt (Abschnitt 34, 38).

Alle in Gl. 3 vorkommenden Größen sind reine Zustandsgrößen. Ist also nur der Anfangs- und Endzustand bei der Reaktion gegeben, so kann auch die Gleichung angeschrieben werden, ohne Rücksicht darauf, ob die Reaktion auf umkehrbarem oder auf gewöhnlichem, nicht umkehrbarem Wege zustande gekommen ist. (Vgl. hierzu auch Abschn. 5 die entsprechende Gleichung für physikalische Änderungen.)

Die Funktion $\mathfrak{A}$ stellt jedoch stets die bei der gleichen, aber umkehrbar geleiteten Reaktion gewinnbare Arbeit dar.

Gl. 3 gilt keineswegs nur für Gasreaktionen, sondern für Reaktionen zwischen beliebigen festen, flüssigen und gasförmigen Körpern.

Wegen

$$S = d\mathfrak{A}/dT$$

kann man für Gl. 3 auch schreiben

$$\mathfrak{A} - U = TS \quad \ldots\ldots\ldots (3a)$$

Da indessen S selbst eine Funktion von $\mathfrak{A}$ ist, so wird man im allgemeinen Gl. 3 vorziehen. In der Form

$$\mathfrak{A} = U + T \cdot S \quad \ldots\ldots\ldots (3b)$$

sagt Gl. 3a aus, daß die mechanische Arbeit, die bei umkehrbarem Verlauf aus einem isothermischen Vorgang gewonnen werden kann, kleiner oder größer als die Abnahme der inneren Energie ist, je nachdem die Entropie bei dem Vorgang abnimmt (S negativ) oder zunimmt (S positiv). Ob das eine oder andere eintritt, kann nicht allgemein übersehen werden (vgl. Abschn. 36 bis 46).

Beispiele. 1. Bei der isothermischen Ausdehnung eines Gases bleibt z. B. U unverändert, also wird die Arbeit $\mathfrak{A} = T \cdot S$ gewonnen, wobei S den Wert $AR \ln (p_1/p_2)$ hat (Bd. I, 28).

2. Bei der Verdampfung unter gleichbleibender Temperatur nimmt die Energie um die innere Verdampfungswärme ϱ zu, es ist also $U = -\varrho$, weil in Gl. 3b unter U eine Abnahme verstanden wird. Daher ist

$$\mathfrak{A} = -\varrho + T \cdot S .$$

Die Entropie nimmt um r/T zu, daher ist

$$\mathfrak{A} = -\varrho + r ,$$

also gleich der äußeren Verdampfungswärme $Ap(v_s - \sigma)$, d. h. der mechanischen Arbeit, die der unveränderliche Dampfdruck p verrichtet, wie auch ohne weiteres angegeben werden kann. Bei der Kondensation wird $\mathfrak{A}$ ebenso groß, jedoch negativ, weil $U = +\varrho$ und $T \cdot S = -r$ ist.

3. Bei der Vermischung zweier Gase von gleicher Temperatur bleibt die innere Energie und T unverändert. Bei umkehrbarem Verlauf wird also die Arbeit

$$\mathfrak{A} = T \cdot S .$$

Die Entropie nimmt bei diesem Vorgang zu (Abschn. 24), daher ist $\mathfrak{A}$ ein Arbeitsgewinn.

Einführung der Wärmetönung in die Hauptgleichung. Die bei einer bestimmten chemischen Reaktion eintretende gesamte Energieabnahme U der reagierenden Körper ist unabhängig davon, ob die Reaktion umkehrbar verläuft oder nicht. Den Wert von U in Gl. 3 kann man daher aus einem gewöhnlichen Reaktionsverlauf mit gleichem Endergebnis ermitteln. Nach Gl. 1 wird

$$U = AL - Q .$$

Läßt man die Reaktion bei konstantem Volumen (z. B. in der Bombe) verlaufen, so wird $AL = 0$ und $-Q$ identisch mit der Wärmetönung W_v (Abschn. 20), daher

$$U = W_v .$$

Damit wird aus Gl. 3

$$\mathfrak{A} - W_v = T \cdot \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_v \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Anwendungen vgl. Abschn. 34 bis 39.

30. Begriff des chemischen Gleichgewichts.

In einer Gasmischung, die aus zwei reaktionsfähigen Gasen zusammengesetzt ist, herrscht bei allen Temperaturen und Drücken die Neigung zur chemischen Verbindung der Bestandteile. Besteht die Mischung z. B. aus Wasserstoff und Sauerstoff, so verläuft allerdings die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, daß die Bildung von Wasserdampf nach der Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

nicht nachweisbar ist. Bei höheren Temperaturen wird jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich größer. Wenn die Temperatur so hoch gewählt wird, daß die in der Zeiteinheit entwickelte Reaktionswärme größer ist, als der in der gleichen Zeit stattfindende Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung, so erhitzt sich die Mischung allmählich von selbst, wodurch die Reaktion bedeutend beschleunigt wird, so daß sie schließlich einen fast plötzlichen, explosiven Verlauf nehmen kann. Starke örtliche Erhitzung hat wie bekannt den gleichen Erfolg. Läßt man nun nach beendeter Reaktion, z. B. nach einer Knallgasverbrennung, das Endprodukt sich abkühlen, so erhält man nur einen einzigen Stoff, im obigen Falle Wasserdampf oder flüssiges Wasser. War einer der Reaktionsteilnehmer im Überschuß über die äquivalenten Mengen vorhanden, so

erscheint im Endprodukt auch dieser Überschuß. Die Reaktion ist in diesen Fällen eine vollständige, da sie bis zum Verschwinden beider ursprünglichen Stoffe oder des einen derselben geführt hat.

Läßt man jedoch die Knallgasverbrennung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

von Anfang an bei hoher Temperatur vor sich gehen, indem man die Mischung oder die Einzelstoffe vorher erhitzt und untersucht dann die Beschaffenheit des Reaktionsgemisches nach vollendeter Reaktion im heißen Zustand[1]), so zeigt sich, daß in dem Gemisch alle drei Bestandteile, also Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind. — Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Kohlenoxydverbrennung

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2\,,$$

die bei Temperaturen von 1700^0 an merkbar unvollständig bleibt.

Erhitzt man umgekehrt ein mehratomiges zusammengesetztes Gas wie CO_2 oder H_2O bis über etwa 2000^0, so läßt sich experimentell nachweisen, daß eine teilweise Zersetzung in CO und O_2 bzw. in H_2 und O_2 stattfindet und die Gemische bei solchen Temperaturen die drei Bestandteile CO, O_2 und CO_2 bzw. H_2, O_2 und H_2O enthalten. Man kann so entweder von den Anfangsstoffen oder den Endstoffen der Reaktion ausgehend zu Reaktionsgemischen von gleicher Zusammensetzung gelangen. Wenn sich dann bei einer bestimmten angenommenen Temperatur die Zusammensetzung des Gemisches nicht mehr ändert, so sagt man, dieses befinde sich im chemischen Gleichgewicht. Erklärt wird dieser Gleichgewichtszustand damit, daß dem Bestreben der Ausgangsstoffe, eine Verbindung einzugehen, ein gleich wirksames Bestreben der Reaktionsprodukte zum Zerfall entgegensteht. Im Gleichgewicht bilden sich dann in gleichen Zeiten ebensoviel neue Reaktionsprodukte als schon vorhandene wieder zerfallen. Formelmäßig bringt man dies durch folgende Schreibweise zum Ausdruck

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O\,.$$

Der obere Pfeil zeigt die Wasserbildung an (die Reaktion verläuft im Sinne „von links nach rechts"), der untere Pfeil die Dissoziation des schon gebildeten Wasserdampfs (die Reaktion verläuft „von rechts nach links"). Diese Schreibweise enthält also beide Reaktionen

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

die Wasserstoffverbrennung, und

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$$

[1]) Praktisch ist dies zumeist nicht möglich. Es gelingt aber u. U. durch plötzliche Abkühlung den Zustand des heißen Produktes auch im kalten Gase festzuhalten, oder wie man sagt, die Reaktion einfrieren zu lassen.

die Wasserdampfdissoziation, und deutet an, daß ebensoviel Wasserdampf gebildet wie zersetzt wird.

Die Temperaturen, bei denen im Reaktionsgleichgewicht merkbare Mengen der Ausgangsstoffe vorhanden sind, liegen in den obigen Beispielen der Wasserdampf- und Kohlensäurebildung sehr hoch. Sie können aber bei anderen Gasreaktionen bedeutend tiefer sein. Im Jodwasserstoff HJ befindet sich schon bei 440^0 etwa ein Viertel des Wasserstoffes im freien Zustande,

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2 .$$

Beim Stickstoffdioxyd N_2O_4 besteht im Gleichgewicht schon bei 50^0 und 0,7 at Druck nur noch die Hälfte aus N_2O_4, der Rest aus NO_2 gemäß

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_2 + NO_2 .$$

Würde man bei unveränderter Temperatur und gleichem Druck eines der Zerfallsprodukte, z. B. H_2 aus dem Jodwasserstoff entfernen, so würde sich aus dem vorhandenen HJ sofort neuer Wasserstoff und Jod bilden.

Man erkennt daraus, daß das Zustandekommen chemischer Reaktionen durch die physikalischen Bedingungen, d. h. Temperatur, Druck und Volumen, u. U. sehr bedeutend beeinflußt wird. Um die genaue Ermittlung dieser Abhängigkeit auf Grund der thermodynamischen Gesetze handelt es sich im folgenden. Insbesondere werden die chemischen Gleichgewichtszustände technischer Gasreaktionen zu untersuchen sein.

Die wesentlichsten Grundlagen werden durch die beiden Hauptsätze geliefert. Eine sehr bedeutende Förderung und grundsätzlich endgültige Lösung hat das Problem durch das neue Wärmetheorem von Nernst gefunden (Abschn. 38, 39).

31. Gleichgewichtsbedingung für Gasreaktionen bei konstanter Temperatur. Gleichgewichtskonstante. Reaktionsisotherme. Maximale Arbeit (Wasserdampfreaktion).

Den Betrachtungen muß zunächst der Deutlichkeit wegen ein Sonderfall zugrunde gelegt werden. Wir wählen die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf und ihre Umkehrung, die Dissoziation des Wasserdampfs

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O .$$

Bei hinreichend hoher Temperatur bleiben bei der Verbrennung gewisse Mengen von freiem Wasserstoff und Sauerstoff neben dem Verbrennungsprodukt im Gleichgewicht mit diesem zurück. Bei der Dissoziation bilden sich gewisse Mengen von H_2 und O_2, die im Wasserdampf verharren, solange die Temperatur unverändert bleibt. Wir denken uns am besten ursprünglich äquivalente Mengen von

H_2 und O_2 gegeben, also auf je 2 Mol Wasserstoff 1 Mol Sauerstoff. In dem im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisch befinden sich dann neben dem Wasserdampf jedenfalls äquivalente Mengen von H_2 und O_2, da bei der H_2O-Bildung äquivalente Mengen dieser Stoffe verschwinden. Bei der Dissoziation stehen ohnehin die Mengen von H_2 und O_2 im Raumverhältnis 2 : 1.

Es handelt sich nun darum, ein Verfahren zu finden, mittels dessen die Verbrennung thermodynamisch umkehrbar geleitet werden kann. Der rückläufige Vorgang ist dann die umkehrbare Dissoziation. Dieses umkehrbare Verfahren, bei dem halbdurchlässige Wände (Abschn. 24) benützt werden, ist von van t'Hoff angegeben worden und besteht in folgendem.

Es sei eine große Menge des bei der Temperatur T und beim Drucke p im Gleichgewicht befindlichen Gemenges von H_2, O_2 und H_2O gegeben (also in der richtigen, vorläufig unbekannten Zusammensetzung). Diese Mischung sei in einem entsprechend großen Gefäß I mit festen Wänden eingeschlossen. Die unbekannten Teildrücke der Mischungsbestandteile seien p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O}, daher

$$p = p_{H_2} + p_{O_2} + p_{H_2O}.$$

Das Gefäß samt Inhalt soll von außen her bei der konstanten Temperatur T erhalten werden, so daß alle Vorgänge im Innern sich bei dieser Temperatur abspielen können. Außerdem wird die Bedingung gestellt, daß der Gesamtdruck, also auch die Teildrücke im Innern unveränderlich gleich p seien. In diesem Gefäß läßt man nun die Verbrennung von H_2 mit O_2 sich abspielen und zwar in folgender Weise. Man denkt sich die Wasserstoff- und Sauerstoffmengen, die man zur Verbrennung ins Innere befördern will, mit der Temperatur T und, zunächst wenigstens, mit Drücken gleich den Teildrücken p_{H_2} und p_{O_2} (der gleichen Stoffe im Inneren) gegeben. Zum Zwecke der Verbrennung werden diese Stoffe in ganz kleinen Bruchteilen ins Innere befördert und zwar durch halbdurchlässige Wände, von denen die eine zwar den Wasserstoff hinein, aber weder Sauerstoff noch Wasserdampf heraustreten läßt und die andere ebenso nur dem Sauerstoff Durchtritt gestattet. Dazu sind gewisse Arbeiten nötig, die sich leicht angeben lassen. Gelangen nun immer gleichzeitig äquivalente Mengen von H_2 und O_2 in den Gleichgewichtskasten, so verbinden sie sich dort miteinander zu H_2O, wobei eine Wärmemenge gleich ihrer Wärmetönung bei konstantem Volumen entwickelt wird. Da die verbrannte Stoffmenge klein ist gegenüber dem Gefäßinhalt, so bewirkt ihre Reaktionswärme keine merkbare Temperatursteigerung. Sie wird im übrigen nach außen abgeleitet in dem Maße, in dem neue Stoffmengen hineingelangen und verbrennen.

Der bei der Verbrennung neu entstandene Wasserdampf muß nun aus dem Gefäß herausgeschafft werden, da sonst das Gleichgewicht im Innern gestört und auch der Druck verändert wird.

Dies kann erfolgen durch eine dritte, nur für Wasserdampf, aber nicht für H_2 und O_2 durchlässige Membran. Man hat nur dafür zu sorgen, daß in dem Außenraum, in den der Wasserdampf übertreten soll, stets ein Druck gleich dem Partialdruck p_{H_2O} erhalten bleibt. Die Gleichheit dieser Drücke muß, ebenso wie oben bei H_2 und O_2, deswegen vorhanden sein, weil sonst der Durchtritt durch die halbdurchlässigen Wände kein umkehrbarer Vorgang ist.

So wie der Vorgang geleitet wurde, kann er auch wieder rückgängig gemacht werden. Der aus dem Gefäß abgezogene Verbrennungswasserdampf wird durch seine Membran wieder in kleinen Quantitäten ins Innere gedrückt. Dort zerfällt er, da bereits Gleichgewicht im Innern herrscht, in Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Zerfallsprodukte werden durch die beiden anderen halbdurchlässigen Wände abgesaugt. Der Wärmeaufwand für seine Dissoziation wird von dem äußeren Wärmebehälter bestritten, wodurch auch die Temperatur konstant bleibt. Läßt man auf diese Weise den gesamten früher gebildeten Wasserdampf wieder dissozieren, so sind am Schluß wieder die anfänglichen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff vorhanden. Die bei der Verbrennung abgeleiteten Wärmemengen wurden bei der Dissoziation wieder zurückbefördert. Auf diese Weise ist somit der Verbrennungsvorgang völlig umkehrbar von statten gegangen. Nur insofern ist der Prozeß noch zu ergänzen, als man anzunehmen hat, die Ausgangsstoffe stehen mit einem Druck gleich p zur Verfügung und der Enddruck des Reaktionsprodukts sei ebenfalls p. Der Prozeß ist dann eine umkehrbare isotherm-isobare chemische Reaktion.

Es handelt sich nun um die Berechnung der Nutzbarkeit dieses Prozesses, die zugleich die maximale Arbeit der chemischen Reaktion darstellt.

Wir stellen uns vor, daß die Ausgangsstoffe H_2 und O_2 in sehr großen Behältern enthalten seien, ebenso das Endprodukt H_2O, alles mit der Temperatur T und dem Drucke p. Werden kleine Mengen aus diesen Behältern entnommen oder ihnen zugeführt, so ändert sich der Druck in ihnen nicht merkbar.

Der Wasserstoff und Sauerstoff müssen, bevor sie durch ihre halbdurchlässigen Wände treten, vom Druck p auf ihre (unbekannten) Partialdrucke p_{H_2} und p_{O_2} expandieren und zwar umkehrbar unter Arbeitsleistung. Dies bewirken wir nach Fig. 79 mittels zweier Kolbenmotoren, die mit Wasserstoff und Sauerstoff als Treibmittel arbeiten (genau in der Art von Druckluftmotoren oder Dampfmaschinen), aber mit vollkommen isothermischem Verlauf der Expansion. Die Gegendrücke, bis zu welchen H_2 und O_2 expandieren müssen, sind p_{H_2} und p_{O_2}. Hinter den Motoren, zwischen diesen und dem Reaktionsgefäß, sind wieder so große Vorratsbehälter für H_2 und O_2 untergebracht, daß der Ausstoß der Motoren keine Druckänderungen in ihnen hervorbringt.

Die Motoren denken wir uns so groß bemessen, daß die von

ihnen in gleichen Zeiten verbrauchten Gasvolumina (im Zustande p, T) sich wie die äquivalenten Gasmengen verhalten; im vorliegenden Falle also wie $2:1 = 2\,(H_2):(O_2)$.

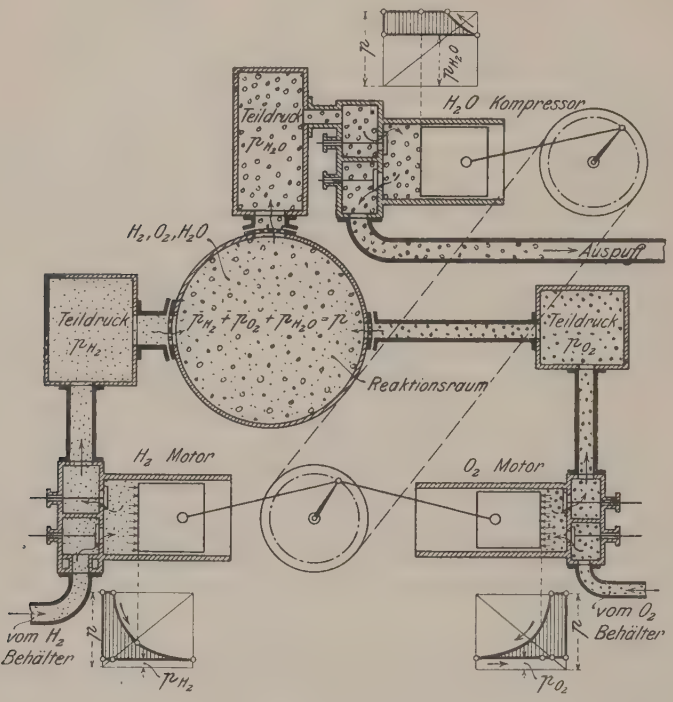


Fig. 79.

Der aus dem Reaktionsgefäß austretende (bzw. abzusaugende) Wasserdampf vom Drucke p_{H_2O} muß auf den Druck p verdichtet werden. Dazu verwenden wir einen Kolbenkompressor, der in der üblichen Weise arbeitet, jedoch vollkommen isothermisch. Den Antrieb dieses Kompressors denken wir uns durch die beiden Motoren oder, falls sie nicht ausreichen sollten, durch einen Zusatzmotor bewirkt.

Es ist nun leicht, die gesamte bei dem Prozeß gewonnene Arbeit, d. i. den Überschuß der Arbeiten des H_2- und O_2-Motors über den Arbeitsbedarf des H_2O-Kompressors, zu berechnen.

Wir bestimmen sämtliche Arbeiten für den Umsatz von 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2. Das Volumen von 1 Mol im Zustande p, T bezeichnen wir mit $\mathfrak{V}$. Dann ist die Arbeit des Wasserstoffmotors

$$\mathfrak{L}_{H_2} = 2\,p\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{H_2}} \quad \text{(Bd. I, Abschn. 32 u. 31)}$$

dargestellt durch den Inhalt des Motordiagramms, Fig. 79, links unten.

Die Arbeit des Sauerstoffmotors ist

$$\mathfrak{L}_{O_2} = p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{O_2}}.$$

Da 2 Mol Wasserdampf entstehen, so ist die Betriebsarbeit des Wasserdampfkompressors

$$\mathfrak{L}_{H_2O} = 2\,p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{H_2O}}.$$

Die gesamte nutzbare Arbeitsleistung, die nach Abzug des Arbeitsbedarfs des Kompressors verfügbar ist, ist nun

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}_{H_2} + \mathfrak{L}_{O_2} - \mathfrak{L}_{H_2O}$$

und beträgt

$$\mathfrak{L} = 2\,p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{H_2}} + p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{O_2}} - 2\,p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{H_2O}}.$$

Setzt man

$$p\cdot\mathfrak{V} = \mathfrak{R}\,T \text{ (Bd. I, Abschn. 6)},$$

so wird

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{R}\,T\cdot\left[2\ln\frac{p}{p_{H_2}} + \ln\frac{p}{p_{O_2}} - 2\ln\frac{p}{p_{H_2O}}\right] \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dies ist die maximale Arbeit der Wasserstoffverbrennung, gerechnet für 2 Mol Wasserstoff im Zustande p, T, mit gasförmigem Sauerstoff vom gleichen Zustand.

Multipliziert man beide Seiten mit dem Wärmeäquivalent $A = 1\,427$, so erhält man links $A\,\mathfrak{L} = \mathfrak{A}$. Rechts kann man für $A\,\mathfrak{R}$ setzen $\mathfrak{R}_{cal}$, die allgemeine Gaskonstante im Wärmemaß gleich $848\,427 = 1{,}985$. Nach Zusammenfassung der logarithmischen Ausdrücke folgt dann

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal}\,T\cdot\ln\frac{p_{O_2}\cdot\left(\frac{p}{p_{H_2}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{H_2O}}\right)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1\,a$$

die maximale Arbeit im Wärmemaß. Der Wert dieses Ausdruckes kann jedoch zahlenmäßig nicht angegeben werden, solange man die Partialdrücke p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O} in dem bei der Temperatur T und dem Drucke p im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisch nicht kennt.

Eine weitere Bedingung liefert nun der II. Hauptsatz, nach dem der Wert der maximalen Arbeit einer umkehrbar verlaufenden Reaktion bei gleichem Anfangs- und Endzustand gleich ist für jeden sonstigen Verlauf des Prozesses (Abschn. 27).

Wir können nämlich den oben beschriebenen Prozeß noch in etwas anderer Weise verlaufen lassen, und zwar so, daß der Druck p_1 im Reaktionsgefäß von dem Anfangs- und Enddruck p der Stoffe verschieden ist, also $p_1 \gtrless p$, während die Temperatur unverändert bleibt. Dann werden folgerichtig auch die Partialdrücke verändert, sie seien p_{1H_2}, p_{1O_2}, p_{1H_2O}. Man könnte vermuten, daß die verhältnismäßigen Partialdrücke, wie sie in Gl. 1a auftreten, unverändert blieben, und dies wäre auch der Fall, wenn es sich um ein Gasgemisch handelte, dessen Bestandteile nicht gegenseitig reagieren. Da dies im vorliegenden Falle nicht zutrifft, so stellen nicht nur die absoluten, sondern auch die relativen Partialdrücke zunächst mit dem Druck veränderliche, unbekannte Werte dar. Die Motoren und der Kompressor können aber mit diesen Gegen- bzw. Saugdrücken ebenso arbeiten wie oben. Die Arbeitswerte werden einzeln

$$\mathfrak{L}_{1H_2} = 2\,p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{1H_2}}$$

$$\mathfrak{L}_{1O_2} = p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{1O_2}}$$

$$\mathfrak{L}_{1H_2O} = 2\,p\,\mathfrak{V}\cdot\ln\frac{p}{p_{1H_2O}}\,,$$

und man erhält schließlich

$$\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{R}_{cal}T\cdot\ln\frac{p}{p_{1O_2}}\cdot\frac{\left(\frac{p}{p_{1H_2}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{1H_2O}}\right)^2}.$$

Die Bedingung $\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1$ ergibt nun die Gleichheit der hinter ln stehenden Ausdrücke in dieser Gleichung und Gl. 1a. Man erhält

$$\frac{p}{p_{O_2}}\cdot\frac{\left(\frac{p}{p_{H_2}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{H_2O}}\right)^2} = \frac{p}{p_{1O_2}}\cdot\frac{\left(\frac{p}{p_{1H_2}}\right)^2}{\left(\frac{p}{p_{1H_2O}}\right)^2}.$$

Auf beiden Seiten fällt p heraus und es wird

$$\frac{p_{O_2}\cdot p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2} = \frac{p_{1O_2}\cdot p_{1H_2}^2}{p_{1H_2O}^2}.$$

Wenn also der Druck des Reaktionsgemisches bei gleichbleibender Temperatur geändert wird, so bleibt der Ausdruck

$$\frac{p_{O_2}\cdot p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2} = K_p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

unverändert. Dieser Wert kann also nicht vom Druck oder Volumen, sondern höchstens von der Temperatur abhängen. K_p, die sogenannte **Gleichgewichtskonstante**, ist eine Funktion der Temperatur allein.

Man findet die Gleichgewichtskonstante auch noch in anderer Form gegeben. In der physikalischen Chemie wird anstatt mit den Partialdrücken vielfach mit den sog. Konzentrationen gerechnet. Man versteht unter Konzentration eines Stoffes die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl Molen dieses Stoffes. Ist also $\mathfrak{V}$ das Volumen von 1 Mol des Stoffes (1 Mol $= m$ kg mit m als Molekulargewicht), so ist seine Konzentration

$$c = \frac{1}{\mathfrak{V}}.$$

Die Zustandsgleichung der Gase

$$p\,\mathfrak{V} = \mathfrak{R}\,T$$

geht hiermit über in

$$p = c\,\mathfrak{R}\,T,$$

worin c nicht etwa eine Konstante ist, sondern sich mit p und T gemäß der Gleichung ändert. Bei gleicher Temperatur ist also die Konzentration proportional dem Gasdruck. Bei gleicher Konzentration haben alle Gase den gleichen Druck, wenn die Temperatur gleich ist.

Für die Teildrücke der Gase in unserem Reaktionsgemisch gilt nun

$$p_{H_2} = \mathfrak{R} \cdot c_{H_2} \cdot T$$

$$p_{O_2} = \mathfrak{R} \cdot c_{O_2} \cdot T$$

$$p_{H_2O} = \mathfrak{R} \cdot c_{H_2O} \cdot T.$$

Führt man diese Werte in Gl. 2 ein, so folgt

$$K_p = \mathfrak{R}\,T \cdot \frac{c_{O_2} \cdot c_{H_2}^2}{c_{H_2O}^2}$$

oder

$$\frac{c_{O_2} \cdot c_{H_2}^2}{c_{H_2O}^2} = \frac{K_p}{\mathfrak{R}\,T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Ändern sich nun die Konzentrationen der Bestandteile des Reaktionsgemisches bei isothermischen Druckänderungen der Masse, so bleibt doch der Ausdruck links der gleiche. Setzt man

$$\frac{K_p}{\mathfrak{R}\,T} = K_c \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3a)$$

so wird

$$K_c = \frac{c_{O_2} \cdot c_{H_2}^2}{c_{H_2O}^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3b)$$

Dieser Zusammenhang von K_c und K_p gilt nur bei der vorliegenden Reaktion. Im allgemeinen Falle vgl. Abschn. 33. Wir werden in der Folge ausschließlich mit K_p rechnen.

Wird nun K_p als bekannt betrachtet, etwa aus Versuchen über die Zusammensetzung des im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisches bei der Temperatur T und irgendeinem Druck p, so ist

die maximale Arbeit der Reaktion berechenbar. Gl. 1a kann geschrieben werden

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln \left[p \cdot \frac{p_{H_2O}^2}{p_{O_2} \cdot p_{H_2}^2} \right],$$

also auch mit Gl. 2

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln \frac{p}{K_p} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

oder mit Gl. 3a und $\mathfrak{R} T = p \mathfrak{V}$

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln (\mathfrak{V} \cdot K_c) \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Auch diese Gleichungen gelten nur für die vorliegende Reaktion (und solche mit gleicher Änderung der Molekülzahl).

Die Änderung der Entropie bei der isotherm-isobaren Reaktion ist nach Abschn. 29 Gl. 3a

$$S = \frac{\mathfrak{A} - U}{T},$$

somit

$$S = \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln \frac{p}{K_p} - \frac{U}{T},$$

d. h. um diesen Betrag unterscheidet sich die Entropie von 2 Mol Wasserdampf von der Entropiesumme des zu seiner Bildung nötigen Sauerstoffs (1 Mol) und Wasserstoffs (2 Mol).

Im folgenden wird das Beispiel der Wasserstoffverbrennung bzw. Wasserdampfdissoziation vollends durchgeführt. Die Verallgemeinerung der obigen Herleitungen für beliebige Gasreaktionen folgt im übernächsten Abschnitt.

32. Dissoziation des Wasserdampfs.

Setzt man die Gleichgewichtskonstante K_p als bekannt voraus, so kann man die Gleichgewichtszusammensetzung bzw. den Dissoziationsgrad berechnen. An Stelle der Teildrücke führen wir zu diesem Zweck die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Raumteilen ein. Sie sei

$$\mathfrak{v}(H_2) + \mathfrak{v}(O_2) + \mathfrak{v}(H_2O) = 1 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

Dann gilt nach Abschn. 7, Bd. I

$$\frac{p_{H_2}}{p} = \mathfrak{v}(H_2), \qquad \frac{p_{O_2}}{p} = \mathfrak{v}(O_2), \qquad \frac{p_{H_2O}}{p} = \mathfrak{v}(H_2O).$$

Damit erhält man

$$K_p = p \cdot \frac{\mathfrak{v}(O_2) \cdot \mathfrak{v}(H_2)^2}{\mathfrak{v}(H_2O)^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Eine weitere Beziehung erhält man aus der Erwägung, daß im dissoziierenden Gemisch freier Wasserstoff und Sauerstoff nur in den verhältnismäßigen Mengen vorkommen können, in welchen sie im Wasserdampf H_2O enthalten sind, also gemäß

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

im Verhältnis 2 : 1. Daher ist

$$\frac{\mathfrak{v}(H_2)}{\mathfrak{v}(O_2)} = 2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Wir fassen nun die dissoziierten Mengen zusammen und setzen

$$\mathfrak{v}(H_2) + \mathfrak{v}(O_2) = \mathfrak{v}(x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

$\mathfrak{v}(x)$ ist also das in 1 cbm dissoziierendem Wasserdampf enthaltene Knallgasvolumen. Man hat nun mit Gl. 8, 9 und 6

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{v}(H_2) &= \tfrac{2}{3}\,\mathfrak{v}(x) \\ \mathfrak{v}(O_2) &= \tfrac{1}{3}\,\mathfrak{v}(x) \\ \mathfrak{v}(H_2O) &= 1 - \mathfrak{v}(x) \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

und damit aus Gl. 7

$$K_p = p \cdot \frac{4}{27} \cdot \frac{\mathfrak{v}^3(x)}{[1 - \mathfrak{v}(x)]^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Hierin ist, wenn K_p bekannt, $\mathfrak{v}(x)$ die einzige Unbekannte, die also aus Gl. 11 berechnet werden kann.

Daraus geht schon deutlicher hervor, daß sich bei Änderungen des Druckes p auch die räumliche Zusammensetzung des Gemisches ändert, im Gegensatz zu dem Verhalten nicht reagierender Gemische.

Es ist nun üblich, die dissoziierte Menge in Gewichtsteilen $\mathfrak{g}(x)$ des dissoziierenden Gemisches, nicht in Raumteilen desselben auszudrücken. Wir haben also $\mathfrak{v}(x)$ in $\mathfrak{a}(x)$ umzurechnen (Bd. I, Abschn. 5).

Das mittlere Molekulargewicht der Mischung ist

$$m = 32 \cdot \mathfrak{v}(O_2) + 2 \cdot \mathfrak{v}(H_2) + 18 \cdot \mathfrak{v}(H_2O),$$

also mit Gl. 10

$$m = 18 - 6 \cdot \mathfrak{v}(x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

Daraus geht schon hervor, daß das Molekulargewicht und damit auch die Dichte oder das spez. Gewicht bei teilweiser Dissoziation kleiner ist, als ohne solche ($m = 18$ für H_2O).

Mit Gl. 12 folgt nun

$$\mathfrak{g}(x) = \frac{32 \cdot \mathfrak{v}(O_2) + 2 \cdot \mathfrak{v}(H_2)}{18 - 6 \cdot \mathfrak{v}(x)},$$

also mit Gl. 10

$$\mathfrak{g}(x) = \frac{12 \cdot \mathfrak{v}(x)}{18 - 6 \cdot \mathfrak{v}(x)} = \frac{2 \cdot \mathfrak{v}(x)}{3 - \mathfrak{v}(x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

oder umgekehrt

$$\mathfrak{v}(x) = \frac{3 \cdot \mathfrak{g}(x)}{2 + \mathfrak{g}(x)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13a)$$

Hiermit lassen sich Gewichts- und Raumteile gegenseitig umrechnen.

Für K_p erhält man aus Gl. 11 mit Gl. 13a

$$K_p = p \cdot \frac{\mathfrak{g}(x)^3}{[1 - \mathfrak{g}(x)]^2 \cdot [2 + \mathfrak{g}(x)]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Die dissoziierte Menge ausgedrückt in Gewichtsteilen der ganzen Menge bezeichnet man als Dissoziationsgrad. Für $\mathfrak{g}(x)$ setzen wir den üblichen Buchstaben α und erhalten

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14a)$$

Ist nun für eine bestimmte Temperatur α bei irgendeinem Druck gemessen worden[1]), so ist K_p berechenbar, und es kann nach Gl. 14a der Dissoziations-

[1]) Über die Messungsmethoden vgl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie, Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen.

grad für jeden anderen Druck (bei gleicher Temperatur) berechnet werden. Ferner ist dann auch der Wert der maximalen Arbeit des Verbrennungsvorgangs aus Gl. 4 berechenbar.

Nach Versuchen von Nernst und v. Wartenberg ist Wasserdampf bei 2257° abs. zu 1,79 Hundertteilen dissoziiert, wenn sein Druck 1,033 kg/qcm beträgt. Wie groß ist nun der Dissoziationsgrad bei gleicher Temperatur, aber Drücken von 10, 5, 0,5, 0,1 und 0,01 kg/qcm?

Nach Gl. 14a wird, wenn mit p in kg/qcm gerechnet wird,

$$K_p = 1{,}033 \cdot \frac{1{,}79^3}{100^3 \cdot (1 - 0{,}0179)^2 (2 + 0{,}0179)} = \frac{3{,}042}{100^3}.$$

Mit p in kg/qm würde

$$K_p = \frac{3{,}042}{100}.$$

Aus der Gleichung

$$\frac{3{,}042}{100^3} = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)}$$

könnten nun die Werte von α für beliebige Drücke berechnet werden, jedoch nicht auf bequeme Weise. Dagegen können umgekehrt die zu gegebenen Dissoziationsgraden gehörigen Drücke sehr einfach berechnet werden. Mit

$$p = 3{,}042 \cdot \frac{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}{(100\,\alpha)^3}$$

ergibt sich für

$100\,\alpha =$	0,5	0,75	0,8	1	1,5	2	3	5	10 v. H.
$p =$	48,3	14,2	11,8	6,0	1,76	0,738	0,215	0,045	0,005 at.

Nach Fig. 80, in der die Werte von $100\,\alpha$ als Ordinaten zu den Drücken als Abszissen aufgetragen sind, wird nun für

$p =$	10	5	0,5	0,1	0,01 at
$100\,\alpha =$	0,87	1,07	2,30	3,64	ca. 7,5 v. H.

Die Dissoziation geht also von 1 at an mit steigendem Druck langsam zurück; sie wächst dagegen mit fallendem Druck, und zwar von 1 at abwärts sehr erheblich.

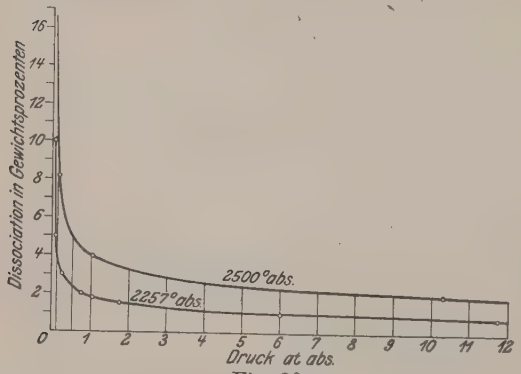


Fig. 80.

In den Verbrennungskraftmaschinen kann der Verbrennungswasserdampf Teildrücke von Bruchteilen einer Atmosphäre bis zu einigen Atmosphären je nach dem Brennstoff, besitzen. Solange also seine Temperatur mehr als 2000° C beträgt, kann er immerhin zu rd. 1 bis 3 Gewichtsprozenten dissoziiert sein. Überschüssiger Sauerstoff vermindert den Dissoziationsgrad. Die gleichzeitige Kohlensäuredissoziation ändert die Verhältnisse ebenfalls. Soweit überhaupt Gleichgewichtsverhältnisse in Betracht kommen, ist der gesamte Dissoziationsgrad nach dem sogen. Wassergasgleichgewicht (Abschn. 43) zu beurteilen.

Bei Temperaturen, wie sie in Überhitzern vorkommen (bis ca. 500°), sind die Dissoziationsgrade sowohl wegen der tieferen Temperatur als auch wegen der hohen Drücke sehr minimal. Schon bei 727° C (1000° abs.) wird nach Nernst $100\,\alpha = 1{,}39 \cdot 10^{-5}$ bei 10 at und $3 \cdot 10^{-5}$ bei 1 at, also unmeßbar klein.

Isothermische Druck-Volumen-Kurve von dissoziierendem Wasserdampf. Wie sich Druck und Volumen einer gegebenen Wasserdampfmenge ändern, wenn die Temperatur unverändert gehalten wird und so hoch ist, daß der Wasserdampf merkbar dissoziiert, z. B. 2000 bis 3000° C, ergibt sich wie folgt.

Das Molvolumen des dissoziierenden Dampfs, den wir als gasförmig ansehen können, ist wie für jede andere Gasmischung aus der Gasgleichung bestimmt

$$p \cdot \mathfrak{V} = \mathfrak{R} \cdot T$$

mit $\mathfrak{R} = 848$.

Da sich jedoch bei der isothermischen Ausdehnung und Verdichtung nicht nur Druck und Volumen, sondern auch die chemische Zusammensetzung und somit das Molekulargewicht ändern, so ist das Molvolumen kein richtiges Vergleichsmaß mehr für das wahre spez. Volumen v von 1 kg. Dieses ist nämlich

$$v = \frac{\mathfrak{V}}{m},$$

so daß $v/\mathfrak{V}$ nur unveränderlich ist, wenn m konstant bleibt. In unserem Falle ist nun nach Gl. 12

$$m = 18 - 6 \cdot \mathfrak{v}\,(x)$$

oder mit Gl. 13a

$$m = \frac{36}{2 + \mathfrak{g}\,(x)}$$

oder

$$m = \frac{36}{2 + \alpha}.$$

Daher ist

$$\mathfrak{V} = \frac{36 \cdot v}{2 + \alpha},$$

somit

$$p \cdot \frac{36 \cdot v}{2 + \alpha} = \mathfrak{R}\,T$$

oder

$$p \cdot v = \frac{\mathfrak{R}}{18} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot T$$

oder

$$\boldsymbol{p \cdot v = 47{,}1 \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (15)$$

Hierin ist α selbst eine Funktion von p, gemäß Gl. 14a.

Für den nicht dissoziierten, gasförmigen Wasserdampf gilt

$$p \cdot v = 47{,}1\,T$$

und die Isotherme ist also eine gleichseitige Hyperbel. Nach Gl. 15 wird v bei gleichem p größer als nach der Gasgleichung, da $\alpha > 0$ ist. Die Isotherme des Wasserdampfs fällt also bei sehr hohen Temperaturen (über 2000 bis 3000°) langsamer als die Hyperbel, Fig. 81.

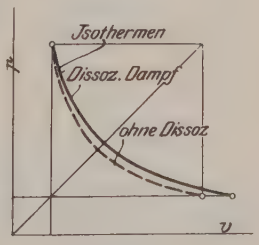


Fig. 81.

Die maximale Arbeit kann entweder aus Gl. 4 mit dem vorher bestimmten Wert von K_p berechnet werden,

$$\mathfrak{A} = 1{,}985 \cdot T \cdot \ln \frac{p}{K_p}$$

oder, da nach Gl. 14a

$$\frac{p}{K_p} = \frac{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}{\alpha^3}$$

ist, nach

$$\mathfrak{A} = 1{,}985 \cdot T \cdot \ln \frac{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}{\alpha^3}.$$

Bei kleinen Dissoziationsgraden kann

$$\ln \frac{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}{\alpha^3} \approx \ln \frac{2}{\alpha^3}$$

gesetzt werden.

Für $T = 2257^0$ abs., $p = 1{,}033$ kg/qcm und $\alpha = 0{,}0179$ folgt hieraus

$$\mathfrak{A} = 57\,053 \text{ Cal.}$$

Dies bezieht sich auf die Verbrennung von 2 Mol Wasserstoff, bzw. die Dissoziation von 2 Mol Wasserdampf. Für 1 Mol H_2 bzw. H_2O wird

$$\mathfrak{A}_{1\text{ Mol}} = 28\,526 \text{ Cal.}$$

Die Wärmetönung von 1 Mol H_2 beträgt demgegenüber

$$W_p = 57\,600 \text{ Cal.}$$

bei Verbrennung zu Wasserdampf von gewöhnlicher Temperatur.

Für $p = 10$ at wird bei gleicher Temperatur

$$\mathfrak{A}_{1\text{ Mol}} = 33\,685 \text{ Cal.},$$

für $p = 50$ at

$$\mathfrak{A}_{1\text{ Mol}} = 37\,400 \text{ Cal.}$$

Weiteres über die Dissoziation des Wasserdampfs und den Einfluß der Temperatur auf dieselbe, insbesondere auch über die maximale Arbeit bei tieferen Temperaturen, vgl. Abschn. 42.

33. Das isothermische Gleichgewicht bei beliebigen Gasreaktionen.

Das im vorigen Abschnitt bei der Dissoziation des Wasserdampfs eingeschlagene Verfahren kann ohne weiteres auf beliebige Gasreaktionen mit beliebig vielen Reaktionsteilnehmern übertragen werden. Zwischen den Gasen A_1, A_2, A_3 ..., A_1', A_2', A_3' ... finde eine Reaktion statt nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \ldots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' + n_3' A_3' + \ldots \quad (1)$$

A_1, A_2, A_3 sind hiernach als die ursprünglichen Stoffe anzusehen, A_1', A_2', als die Endprodukte, wenn die Reaktion von links nach rechts verläuft; umgekehrt, wenn die Reaktion von rechts nach links verläuft. Im Gleichgewicht sind von sämtlichen Stoffen gewisse Mengen im Reaktionsgemisch enthalten, die sich berechnen

lassen, wenn man ihre Partialdrücke kennt; diese seien p_1, p_2, $p_3 \ldots$, p_1', p_2', $p_3' \ldots$ und somit der ganze Gasdruck

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots p_1' + p_2' + p_3' + \ldots$$

$n_1, n_2 \ldots n_1', n_2'$ sind die Molekülzahlen, mit denen die betreffenden Gase teilnehmen; z. B. bei der Reaktion

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O,\ n_1 = 2,\ n_2 = 1,\ n_1' = 2.$$

Nach dem Schema von Fig. 79 denke man sich in das Reaktionsgefäß I so viele nur für je einen Mischungsbestandteil durchlässige Fenster eingesetzt, als Mischungsbestandteile vorhanden sind. An diese schließen sich hinreichend große Behälter, in denen die entsprechenden Gase mit den Drücken p_1, $p_2 \ldots p_1'$, p_2' und der Temperatur T enthalten sind. Verläuft die Reaktion von links nach rechts, so wird den Behältern mit den Gasen 1, 2, 3 ... fortwährend Gas entnommen, denjenigen mit den Gasen 1′, 2′, 3′ fortwährend Gas aus dem Reaktionsgefäß zugeführt.

Die Gaslieferung wird von Kolbenmotoren besorgt, die ständig aus großen Vorratsräumen, in denen die Gase 1, 2, 3 mit dem Drucke p und der Temperatur T enthalten sind, Gas entnehmen, es bis auf die Partialdrücke isothermisch expandieren lassen und in die Zwischenbehälter ausstoßen.

Die Gasabsaugung wird von Kompressoren besorgt in gleicher Weise wie in Abschn. 31 geschildert, wobei die Reaktionsprodukte sämtlich einzeln auf den Druck p gebracht werden.

Die motorische Nutzarbeit für 1 Mol Gas vom Volumen $\mathfrak{V}$ ist wie in Abschn. 31 bei Expansion von p auf p_1

$$p\,\mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_1},$$

daher für n_1 Mole des Gases 1

$$n_1\,p\,\mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_1},$$

für n_2 Mole des Gases 2

$$n_2\,p\,\mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_2} \text{ uw.}$$

Die Kompressorarbeit ist ebenso für n_1' Mole des Gases 1′

$$n_1'\,p\,\mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_1'},$$

für n_2' Mole des Gases 2′

$$n_2'\,p\,\mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_2'} \text{ usw.}$$

$\mathfrak{V}$ hat überall den gleichen Wert, weil die Molvolumina aller Gase bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T gleich groß sind.

Die nutzbare Arbeit, die beim gleichzeitigen Arbeiten aller Motoren und Kompressoren über den Arbeitsbedarf des Prozesses überschüssig und anderweit verwendbar ist, beträgt demnach

$$\mathfrak{L} = n_1 p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_1} + n_2 p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_2} + \dots$$

$$- n_1' p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_1'} - n_2' p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{p_2'} - \dots$$

Ändert man unter Beibehaltung aller übrigen Größen den Druck im Reaktionsgefäß und bezeichnet die neuen Drücke ebenso wie die alten, aber eingeklammert mit (p), (p_1), (p_1') ..., so wird jetzt der totale Arbeitsgewinn

$$(\mathfrak{L}) = n_1 p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{(p_1)} + n_2 p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{(p_2)} + \dots$$

$$- n_1' p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{(p_1)'} - n_2' p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{p}{(p_2)'} - \dots$$

Nach dem II. Hauptsatz muß $\mathfrak{L} = (\mathfrak{L})$ sein. Beim Gleichsetzen der Ausdrücke fallen sämtliche Glieder mit $\ln p$, sowie der Faktor $p\mathfrak{V}$ heraus und man erhält zunächst

$$\begin{aligned} &- n_1 \cdot \ln p_1 - n_2 \cdot \ln p_2 - \dots + n_1' \cdot \ln p_1' + n_2' \cdot \ln p_2' + \dots \\ &= - n_1 \cdot \ln (p_1) - n_2 \cdot \ln (p_2) - \dots + n_1' \cdot \ln (p_1)' + n_2' \cdot \ln (p_2)' + \dots \end{aligned}$$

oder unter Zusammenfassung der Logarithmen und Weglassung von ln

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \dots} = \frac{(p_1)^{n_1} \cdot (p_2)^{n_2} \dots}{(p_1')^{n_1'} \cdot (p_2')^{n_2'} \dots}.$$

Wenn somit der Druck des Reaktionsgemisches isothermisch geändert wird, so bleibt diese Funktion der Partialdrücke konstant.

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot p_3^{n_3} \dots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \cdot p_3'^{n_3'} \dots} = K_p \quad \dots\dots (2)$$

Dies ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_p im allgemeinen Falle einer Gasreaktion.

Für den im vorigen Abschnitt behandelten Sonderfall

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

folgt hieraus mit

$$\begin{aligned} &n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad n_1' = 2, \\ &p_1 = p_{H_2}, \quad p_2 = p_{O_2}, \quad p_1' = p_{H_2O} \end{aligned}$$

$$K_p = \frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}}$$

wie dort.

Die Beziehung Gl. 2 wurde lange vor ihrer thermodynamischen Herleitung von den norwegischen Forschern Guldberg und Waage gefunden.

Sie ist in der Chemie als Massenwirkungsgesetz bekannt und wird dort meistens mit den Konzentrationen (vgl. Abschn. 31) an Stelle der Partialdrücke geschrieben.

Mit

$$p_1 = c_1 \mathfrak{R} T$$
$$p_2 = c_2 \mathfrak{R} T$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$
$$p_1' = c_1' \mathfrak{R} T \text{ usw.}$$

wird aus Gl. 2

$$K_p = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \ldots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \ldots} \cdot (\mathfrak{R} T)^{n_1 + n_2 + \ldots - n_1' - n_2' - \ldots}$$

Bei gleicher Temperatur bleibt also der Quotient in diesem Ausdruck unverändert

$$K_c = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \ldots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \ldots} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Aus der vorangehenden Gleichung folgt die Beziehung zwischen K_c und K_p

$$K_p = K_c \cdot (\mathfrak{R} T)^{\nu}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

wenn gesetzt wird

$$\nu = n_1 + n_2 + \ldots - n_1' - n_2' - \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Die Beziehung Gl. 2 oder die gleichwertige Gl. 3 wird von Nernst als Reaktions-Isotherme bezeichnet.

Der Wert der **maximalen Arbeit** wird nach dem oben entwickelten Ausdruck

$$\mathfrak{L} = p \mathfrak{V} \cdot \ln \frac{\left(\frac{p}{p_1}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{p}{p_2}\right)^{n_2} \cdot \ldots}{\left(\frac{p}{p_1'}\right)^{n_1'} \cdot \left(\frac{p}{p_2'}\right)^{n_2'} \cdot \ldots}$$

Faßt man alle Faktoren mit p zusammen, so bleibt noch ein mit $1/K_p$ nach Gl. 2 identischer Ausdruck übrig und man erhält mit $p \mathfrak{V} = \mathfrak{R} T$, $\mathfrak{R}_{cal} = \frac{1}{427} \mathfrak{R}$ die Nutzarbeit im Wärmemaß

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln \frac{p^{\nu}}{K^p}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

oder mit Gl. 4 $$\mathfrak{A} = -\mathfrak{R}_{cal} T \cdot \ln (\mathfrak{V}^{\nu} \cdot K_c) \quad \ldots \ldots \quad (6\,a)$$

Für unser obiges Beispiel ist $\nu = 1$, womit sich der Ausdruck Gl. 4 im 31. Abschnitt als Sonderfall ergibt.

Maximale Arbeit bei verschieden großen Anfangs- und Enddrücken der Gase.

Bei den obigen Entwicklungen wurde vorausgesetzt, daß alle reagierenden Gase einzeln vor und nach der Reaktion den gleichen Druck p besitzen, also gemäß

$$p = c \mathfrak{R} T$$

auch die gleiche Konzentration c.

Ungleiche Drücke und Konzentrationen sowohl vor als nach der Reaktion sind z. B. gegeben, wenn Wasserstoff nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Luft verbrannt wird; der Sauerstoff besitzt dann vor der Reaktion nur seinen Partialdruck in der Luft $0{,}21\,p$ und der Verbrennungswasserdampf seinen Partialdruck in dem aus Stickstoff und Wasserdampf bestehenden Endprodukt.

Es ist klar, daß die Gleichgewichtsbedingung Gl. 2 durch die neutralen Beimengungen keine Änderung erfährt; in den Ausdruck für K_p sind wie früher die Teildrücke der Einzelstoffe im Reaktionsgemisch einzuführen, deren Summe jetzt kleiner als p ist.

Dagegen erfährt die Arbeitsfähigkeit der Reaktion eine Änderung gegen früher, weil der gemeinsame Druck p der Ausgangs- und Endstoffe nun erst hergestellt werden muß. Diese Verdichtung und Ausdehnung wird wie früher durch die Kompressoren und Motoren isothermisch umkehrbar bewirkt. Sind $\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2, \ldots \mathfrak{p}_1', \mathfrak{p}_2' \ldots$ die ungleichen Anfangs- und Enddrücke, so wird bei der Ausdehnung von $\mathfrak{p}_1$ auf p eine Arbeit gewonnen $n_1 \mathfrak{R} T \ln(\mathfrak{p}_1/p)$; ist $\mathfrak{p}_1 < p$, so wird der Wert negativ. Durch die Verdichtung von p auf $\mathfrak{p}_1'$ wird ein Mehraufwand bedingt von $n_1' \mathfrak{R} T \ln(\mathfrak{p}_1'/p)$. Zu dem früheren Arbeitswert nach Gl. 6 kommt also der Betrag hinzu

$$n_1 \mathfrak{R} T \ln \frac{\mathfrak{p}_1}{p} + n_2 \mathfrak{R} T \ln \frac{\mathfrak{p}_2}{p} + \ldots - n_1' \mathfrak{R} T \ln \frac{\mathfrak{p}_1'}{p} - n_2' \mathfrak{R} T \ln \frac{\mathfrak{p}_2'}{p} -$$

für den wir schreiben können

$$\mathfrak{R} T \cdot \ln \left[\frac{1}{p^\nu} \cdot \frac{\mathfrak{p}_1^{n_1} \cdot \mathfrak{p}_2^{n_2}}{\mathfrak{p}_1'^{n_1'} \cdot \mathfrak{p}_2'^{n_2'}} \right].$$

Der gesamte Arbeitswert wird dann

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R} T \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p} + \mathfrak{R} T \cdot \ln \left[\frac{1}{p^\nu} \cdot \frac{\mathfrak{p}_1^{n_1} \cdot \mathfrak{p}_2^{n_2}}{\mathfrak{p}_1'^{n_1'} \cdot \mathfrak{p}_2'^{n_2'}} \ldots \right] \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

oder

$$\mathfrak{A} = - \mathfrak{R} \cdot T \cdot \ln K_p + \mathfrak{R} T \cdot \ln \frac{\mathfrak{p}_1^{n_1} \cdot \mathfrak{p}_2^{n_2} \ldots}{\mathfrak{p}_1'^{n_1'} \cdot \mathfrak{p}_2'^{n_2'} \ldots}$$

oder

$$\mathfrak{A} = - \mathfrak{R} T \cdot \ln K_p + \mathfrak{R} T \cdot \Sigma n \ln \mathfrak{p},$$

wobei die Summe algebraisch zu nehmen ist und die Endprodukte mit negativen Molekülzahlen einzuführen sind.

Streng genommen kommt hierzu, wenn neutrale Stoffe beigemischt sind, noch die Ausdehnungs- oder Verdichtungsarbeit dieser Stoffe von ihrem anfänglichen auf ihren endgültigen Partialdruck. Es empfiehlt sich aber nicht, diesen Betrag in die obige Formel mit einzuführen.

Von Gl. 7 wird in Abschn. 44 Gebrauch gemacht.

34. Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Temperatur. Van 't Hoffsche Gleichung.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, welchen Einfluß Änderungen des Druckes oder Volumens bei gleicher Temperatur T auf die chemische Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemische ausüben und in welcher Weise die maximale Arbeit einer Gasreaktion bei dieser Temperatur berechnet werden kann, wenn die Gleichgewichtskonstante bzw. die Zusammensetzung des Gemisches im Zustand p, T aus Versuchen bekannt ist. Jetzt handelt es sich darum, von dem bekannten Gleichgewicht bei einer Temperatur auf dasjenige bei einer beliebigen anderen Temperatur zu schließen. Es frägt sich z. B., wenn der Dissoziationsgrad der Kohlensäure bei 2000° bekannt ist, wie groß er dann z. B. bei 1000° oder bei 2500° ist (bei gleichem oder anderem Druck bzw. Volumen). Die Frage der Abhängigkeit des Gleich-

gewichts, d. h. der Gleichgewichtskonstanten K_p oder K_c von der Temperatur ist überhaupt von grundlegender Bedeutung für die Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen.

Eine allgemeine Gleichung, durch welche die Abhängigkeit der maximalen Arbeit von der Temperatur ausgedrückt wird, ergab sich in Abschn. 29 Gl. 4 aus der Vereinigung des I. und II. Hauptsatzes.

$$\mathfrak{A} - W_v = T \cdot \left(\frac{d\,\mathfrak{A}}{d\,T}\right)_v \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

Nach Gl. 6a des vorigen Abschnittes ist aber für isothermische Reaktionen

$$\mathfrak{A} = -\,\mathfrak{R}_{cal}\,T \cdot \ln(\mathfrak{V}^{\nu} \cdot K_c) \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

Durch Ableitung nach T bei konstantem Volumen $\mathfrak{V}$ wird hieraus

$$\left(\frac{d\,\mathfrak{A}}{d\,T}\right)_v = -\,\mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln(\mathfrak{V}^{\nu} \cdot K_c) - \mathfrak{R}_{cal}\,T \cdot \frac{d \ln K_c}{d\,T}.$$

Setzt man dies und $\mathfrak{A}$ nach Gl. 2 in Gl. 1 ein, so wird

$$-\,\mathfrak{R}_{cal}\,T \cdot \ln(\mathfrak{V}^{\nu} \cdot K_c) - W_v = -\,\mathfrak{R}_{cal}\,T \cdot \ln(\mathfrak{V}^{\nu} \cdot K_c) - \mathfrak{R}_{cal}\,T \cdot \frac{d \ln K_c}{d\,T}$$

oder

$$\frac{d \ln K_c}{d\,T} = \frac{W_v}{\mathfrak{R}_{cal}\,T^2} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Dies ist die van't Hoffsche Gleichung, aus der die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_c von der Temperatur (und der Wärmetönung) hervorgeht. Von Nernst wird Gl. 3 als Gleichung der Reaktions-Isochore bezeichnet. Im folgenden werden wir stets mit K_p rechnen. Da nach Abschn. 34 Gl. 4

$$K_p = K_c \cdot (\mathfrak{R}_{cal}\,T)^{\nu}$$

ist, so wird

$$\ln K_c = \ln K_p - \nu \cdot \ln \mathfrak{R}_{cal} - \nu \cdot \ln T,$$

also

$$d \ln K_c = d \ln K_p - \nu \cdot \frac{d\,T}{T}$$

$$\frac{d \ln K_c}{d\,T} = \frac{d \ln K_p}{d\,T} - \frac{\nu}{T}.$$

Damit wird aus Gl. 3

$$\frac{d \ln K_p}{d\,T} = \frac{W_v}{\mathfrak{R}_{cal}\,T^2} + \frac{\nu}{T}$$

$$= \frac{W_v + \nu\,\mathfrak{R}_{cal}\,T}{\mathfrak{R}_{cal}\,T^2}.$$

Nun ist nach Abschn. 20 Ende

$$W_v + \nu \Re_{cal} T = W_p ,$$

d. h. gleich der Wärmetönung bei konstantem Druck. Daher wird aus der vorletzten Gleichung

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{W_p}{\Re_{cal} T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Diese Gleichung ist vollkommen analog der Gl. 3 und drückt dasselbe aus wie diese, nur für die Gleichgewichtskonstante K_p statt K_c, und die Wärmetönung W_p statt W_v.

Änderung der maximalen Arbeit mit der Temperatur bei konstantem Druck.

Nach Abschn. 33, Gl. 6 ist

$$\mathfrak{A} = \Re_{cal} T \cdot \ln p^\nu - \Re_{cal} T \cdot \ln K_p .$$

Daraus folgt durch Ableitung nach T bei konstantem p

$$\left(\frac{d \mathfrak{A}}{d T}\right)_p = \Re_{cal} \cdot \ln p^\nu - \Re_{cal} \cdot \ln K_p - \Re_{cal} T \cdot \frac{d \ln K_p}{d T} = \Re_{cal} \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p} - \Re_{cal} T \cdot \frac{d \ln K_p}{d T}$$

Mit Gl. 4 oben und Gl. 6, Abschn. 33, wird hieraus

$$\left(\frac{d \mathfrak{A}}{d T}\right)_p = \frac{\mathfrak{A}}{T} - \frac{W_p}{T}$$

oder

$$\mathfrak{A} - W_p = T \cdot \left(\frac{d \mathfrak{A}}{d T}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Diese Gleichung entspricht genau der Gl. 1 oben, aber für isothermische Reaktionen bei konstantem Druck statt bei konstantem Volumen[1]). In den Abschnitten 36 bis 46 wird fast ausschließlich von dieser Gleichung, nicht von Gl. 1, Gebrauch gemacht.

Allgemeine Folgerungen. Aus Gl. 4 kann man Schlüsse ziehen auf den allgemeinen Verlauf chemischer Reaktionen, wenn ihre Wärmetönung W_p bekannt ist.

W_p kann positiv oder negativ sein, je nachdem die Reaktion mit Wärmeentwicklung verbunden ist (wie z. B. die Verbrennung von H_2, CO, CH_4, C_2H_2 usw. mit Sauerstoff), oder mit Wärmeverbrauch, wie z. B. die Stickoxydbildung infolge Verbrennung des Luftstickstoffs mit dem Luftsauerstoff („Luftverbrennung“).

Der Wert von $d \ln K_p / d T$ und ebenso $d \ln K_c / d T$ ist also nach Gl. 3 und 4 positiv bei Reaktionen mit positiver Wärmetönung.

[1]) In einem Vorwort zu dem Buche von F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, hat W. Nernst den Zusammenhang der beiden Gleichungen hervorgehoben und Gl. 5 in anderer Weise begründet.

Was bedeutet dies nun für den Verlauf der Reaktion? Wir hatten

$$K_p = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \ldots}$$

und

$$K_c = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \ldots}.$$

Der positive Wert der Differentialquotienten besagt zunächst, daß $\ln K_p$ bzw. $\ln K_c$, also auch K_p bzw. K_c mit zunehmender Temperatur zunehmen. K_c kann aber nur größer werden, wenn die Konzentrationen, K_p, wenn die Partialdrücke der Ausgangsstoffe, die im Zähler stehen, größer, und somit diejenigen der Endprodukte, die im Nenner stehen, kleiner werden. Der wachsenden Temperatur entspricht also bei Reaktionen mit positiver Wärmetönung ein zunehmender Zerfall der Endprodukte der Reaktion. Mit wachsender Temperatur wird z. B. die Dissoziation des Wasserdampfs und der Kohlensäure vermehrt, weil sowohl die Wasserdampf- als die Kohlensäurebildung unter Wärmeentwicklung verlaufen.

Ist dagegen $d \ln K_c / dT$ negativ, so wird K_c und K_p mit zunehmender Temperatur kleiner. Dies bedingt, daß die Konzentrationen der Anfangsstoffe, also z. B. in der Reaktion

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO - W_p$$

diejenigen des Stickstoffs und Sauerstoffs, mit wachsender Temperatur abnehmen, daß also im Gleichgewicht das Reaktionsgemisch um so mehr Stickoxyd enthält, je höher die Temperatur ist.

Die Kenntnis des Vorzeichens der Wärmetönung genügt somit schon, um den allgemeinen Einfluß der Temperatur auf eine Reaktion beurteilen zu können.

35. Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten bei beliebigen Temperaturen aus ihrem Wert bei einer Temperatur.

Ist die Gleichgewichtskonstante für irgendeine Temperatur T_0 aus Versuchen bekannt, so kann man ihren Wert für eine andere Temperatur und gleichen Druck mittels Gl. 4 Absch. 34 berechnen. Schreibt man diese Gleichung

$$d \ln K_p = \frac{W_p}{\Re_{cal} T^2} dT,$$

so folgt durch Integration

$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{W_p}{\Re_{cal} T^2} dT.$$

Das Integral kann nur ausgewertet werden, wenn W_p nach Größe und Abhängigkeit von T bekannt ist (Abschn. 23). In Abschn. 40 u. f. wird dies vollständiger durchgeführt. In nicht zu weiten Grenzen ändert sich die Wärmetönung meist nur wenig mit der Temperatur. Wir können dann in guter Annäherung für ein beschränktes Temperaturgebiet $W_p = \text{konst.}$ setzen. Damit wird dann

$$\int_{T_0}^{T} \frac{W_p}{\Re_{cal} T^2}\, dT = \frac{W_p}{\Re_{cal}} \cdot \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T^2} = \frac{W_p}{\Re_{cal}} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right),$$

also

$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{T_0} + \frac{W_p}{\Re_{cal}} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

oder mit gewöhnlichen Logarithmen und $\Re_{cal} = 1{,}985$

$$\log (K_p)_T = \log (K_p)_{T_0} + \frac{W_p}{4{,}75} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad \ldots \quad (1)$$

Beispiel. Wenn Wasserdampf von 1,033 kg/qcm Druck bei 2257° abs. zu 1,79 Gewichtsteilen dissoziiert ist, wie groß ist dann der Dissoziationsgrad bei 1700° abs. und gleichem Druck?

Die Wärmetönung der Reaktion

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

beträgt

$$+ 2 \cdot 57580 \text{ Cal.}^1),$$

allerdings bei etwa 15°, während hier Reaktionstemperaturen von ca. 2000° vorliegen. Bei solchen Temperaturen steigt die Wärmetönung auf ca. 60000 Cal./Mol an (Abschn. 42), also um verhältnismäßig wenig. Wählen wir diesen Wert, so wird

$$W_p = 2 \cdot 60000,$$

somit

$$\log (K_p)_{1700} = \log (K_p)_{2257} + \frac{2 \cdot 60000}{4{,}57} \cdot \left(\frac{1}{2257} - \frac{1}{1700} \right)$$

$$\log (K_p)_{1700} = \log (K_p)_{2257} - 3{,}82$$

$$\log \frac{(K_p)_{1700}}{(K_p)_{2257}} = -3{,}82,$$

also

$$\frac{(K_p)_{1700}}{(K_p)_{2257}} = \frac{1}{6610}.$$

Die Gleichgewichtskonstante ist also bei 1700° abs. 6610 mal kleiner als bei 2257° abs.

Daraus folgt, daß die Dissoziation bei 1700° abs. oder 1427° C nur noch höchst unbedeutend sein kann.

Nach Gl. 14a ist die Gleichgewichtskonstante im Dissoziationsgrad α ausgedrückt,

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}.$$

---

[1]) Für flüssiges Wasser als Endprodukt ist $W_p = 2 \cdot 68200$; hier handelt es sich nur um die Gasreaktion, also um dampfförmiges Wasser, wofür die Wärmetönung um rd. 600 Cal./kg, also $600 \cdot 18{,}016$ Cal./Mol kleiner ist.

Für kleine Werte von α, wie hier, ist

$$K_p \simeq p \frac{\alpha^3}{2}.$$

Da nun nach Abschn. 32 für $p = 1{,}0333\,\mathrm{kg/qcm}$ und 2257^0 abs. $(K_p)_{2257} = 3{,}042/100^3$ ist, so ist

$$(K_p)_{1700} = \frac{1}{6610} \cdot \frac{3{,}042}{100^3},$$

somit

$$\alpha^3 = \frac{2 \cdot 3{,}042}{6610 \cdot 100^3 \cdot 1{,}033},$$

oder in Hundertteilen des Gewichts

$$(100\,\alpha)^3 = \frac{2 \cdot 3{,}042}{6610 \cdot 1{,}033}$$

$$100\,\alpha = 0{,}096 \text{ v. H.}; \quad \alpha \simeq 1/1000.$$

Bei 1427^0 C wäre also Wasserdampf erst zu 1 Tausendstel seines Gewichtes (in 1 kg also 1 g) dissoziiert.

Aus unmittelbaren Versuchen bei dieser Temperatur fand Nernst $100\,\alpha = 0{,}102$, während nach Nernst die genauere Berechnung mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von W_p mit der Temperatur 0,108 ergibt[1]). Die einfache Näherungsrechnung mit konstantem W_p ist also in diesem Falle ziemlich genau und gibt das Wesen der Sache, nämlich die sehr bedeutende Verringerung der Dissoziation, wenn die Temperatur von 2257 auf 1700^0 abs. zurückgeht, richtig wieder. Bei 2257^0 sind noch 17,9 g in 1 kg dissoziiert, bei 1700^0 abs. etwa 18 mal weniger!

36. Zusammenhang zwischen maximaler Arbeit und Wärmetönung; die thermodynamisch unbestimmte Konstante der maximalen Arbeit.

Schon im 29. Abschnitt ergab sich ein ganz allgemeiner Zusammenhang zwischen der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ und der Wärmetönung W_v bei konstantem Volumen, die Gleichung

$$\mathfrak{A} - W_v = T \cdot \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_v \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Im 34. Abschnitt folgte die analoge Beziehung

$$\mathfrak{A} - W_p = T \cdot \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Beide Gleichungen gelten nicht allein für Gasreaktionen, sondern für Reaktionen zwischen beliebigen festen, flüssigen und gasförmigen Körpern, da sie lediglich auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik fußen.

Im folgenden wird überall mit Gl. 2 gerechnet werden, da bei Reaktionen zwischen festen oder flüssigen Stoffen die Unveränderlichkeit des Volumens viel schwierigere Verhältnisse bedingt, als die Unveränderlichkeit des äußeren Druckes[2]), die sich auch in praktischen Fällen von selbst darbietet.

---

[1]) Vgl. auch Abschn. 42.

[2]) Nernst, Vorwort zu Pollitzer, Chemische Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

Gl. 2 kann auf einfachere Form gebracht werden. Läßt man rechts den Index weg, indem ein für allemal festgesetzt wird, daß die weiteren Entwicklungen für konstanten Druck gelten, so wird

$$\mathfrak{A}\,dT - T\,d\mathfrak{A} = W_p\,dT.$$

Der Ausdruck links wird ein vollständiges Differential durch Division mit T^2. Mit

$$\frac{\mathfrak{A}\,dT - T\,d\mathfrak{A}}{T^2} = \frac{W_p}{T^2}\,dT$$

folgt

$$-d\left(\frac{\mathfrak{A}}{T}\right) = \frac{W_p}{T^2}\,dT.$$

Die Integration ergibt

$$\frac{\mathfrak{A}}{T} = -\int \frac{W_p}{T^2}\,dT + C \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Um nun, wenn W_p und seine Abhängigkeit von T als bekannt vorausgesetzt wird, $\mathfrak{A}$ aus Gl. 3 tatsächlich berechnen zu können, müßte erst die Integrationskonstante C ermittelt werden. Diese ist nämlich nicht beliebig wählbar, sondern muß einen ganz bestimmten Wert besitzen, weil sonst die maximale Arbeit überhaupt keine eindeutig bestimmte Größe wäre.

Der gewöhnliche Weg, diese Konstante aus einem bekannten Paar zusammengehöriger Werte $\mathfrak{A}_0$ und T_0 zu ermitteln, führt nicht zum Ziel, weil $\mathfrak{A}_0$ für keine einzige Temperatur bekannt ist. Dagegen ist ja in Abschn. 33 ein anderer Ausdruck für $\mathfrak{A}$ gewonnen worden

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal}\,T \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Dies ergibt, mit Gl. 3 vereinigt

$$-\int \frac{W_p}{T^2}\,dT + C = \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p},$$

also

$$C = \mathfrak{R}_{cal} \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p} + \int \frac{W_p}{T^2}\,dT.$$

Damit also die Integrationskonstante C ermittelt werden kann, muß außer der Wärmetönung und ihrer Temperaturabhängigkeit noch die Gleichgewichtskonstante K_p bei der Temperatur T (und dem vorausgesetzten Drucke p) bekannt sein. Der Wert dieser Konstanten kann nur aus chemischen Messungen gewonnen werden. Es erhellt hieraus, daß die maximale Arbeit chemischer Reaktionen nicht aus thermischen Größen allein berechnet werden kann, soweit die bisherigen Hilfsmittel der Thermodynamik reichen. Würde aber, etwa mit Hilfe eines neuen Gesetzes oder Grundsatzes, ähnlich den beiden bekannten Hauptsätzen der Thermodynamik, der Wert von

$\mathfrak{A}$ aus thermischen Größen allein ermittelt werden können, so würde sich mit Hilfe des obigen Zusammenhangs auch die Gleichgewichtskonstante K_p ergeben und diese chemische Größe könnte also aus rein thermischen Messungen berechnet werden. Dadurch würde ein außerordentlicher Fortschritt in der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Reaktionen erreicht.

Dies wird von dem Nernstschen Wärmetheorem[1]) geleistet. (Abschn. 38.)

Für die folgenden Ermittelungen ist es zweckmäßig, Gl. 3 in etwas veränderter Form zu verwenden. Der Ausdruck

$$\int \frac{W_p}{T^2}\, dT$$

läßt sich nach dem Verfahren der teilweisen Integration umformen in

$$\int \frac{W_p}{T^2}\, dT = -\frac{W_p}{T} + \int \frac{1}{T}\, dW_p .$$

Damit wird aus Gl. 3

$$\mathfrak{A} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + CT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3a)$$

Daraus folgt auch mit Gl. 2

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_p = -\int \frac{dW_p}{T} + C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Da nach Absch. 28

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = S$$

ist, mit S als Unterschied der Entropiewerte nach und vor der Reaktion, so gilt auch

$$S = -\int \frac{dW_p}{T} + C.$$

Bis auf die Integrationskonstante ist somit die Änderung der Entropie identisch mit

$$-\int \frac{dW_p}{T}.$$

37. Allgemeiner Verlauf der Wärmetönung und der maximalen Arbeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionen zwischen festen Stoffen. Verhalten im absoluten Nullpunkt.

Wäre die Wärmetönung unabhängig von der Temperatur, also $W_p = \text{konst.}$ $dW_p = 0$, so ergäbe sich eine sehr einfache Abhängigkeit der Größen $\mathfrak{A}$ und W_p voneinander. Nach Gl. 3a Abschn. 36 würde

$$\mathfrak{A} = W_p + CT.$$

[1]) Nachrichten von der Königl. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen. Mathem.-phys. Klasse 1906, Heft 1. W. Nernst, Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen.

Trägt man W_p und $\mathfrak{A}$ als Ordinaten zu T als Abszissen auf, so würde W_p durch eine wagrechte Gerade, $\mathfrak{A}$ durch eine geneigte Gerade dargestellt, die, je nachdem C positiv oder negativ wäre, ansteigend oder abfallend verlaufen würde, Fig. 83. Im absoluten Nullpunkt der Temperatur würden $\mathfrak{A}$ und W_p gleiche Werte besitzen, $\mathfrak{A}_0 = W_{p0}$. Das letztere ist auch dann noch der Fall, wenn W_p nicht konstant ist, weil nach der Gleichung

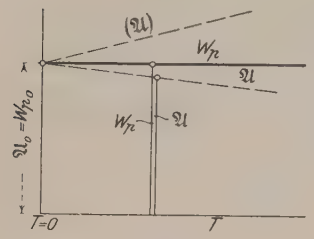


Fig. 82.

$$\mathfrak{A} = W_p + T \cdot \frac{d\,\mathfrak{A}}{d\,T} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

mit $T = 0$ auch $\mathfrak{A} = W_p$ wird.

In Wirklichkeit ist nun W_p kaum in irgendeinem Falle wirklich konstant. Im allgemeinen gilt nach Abschn. 23

$$\frac{d\,W_p}{d\,T} = \Sigma n (m\,c_p) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

d. h. W_p ändert sich mit der Temperatur nach Maßgabe der jeweiligen algebraischen Summe der Wärmekapazitäten der ursprünglichen Stoffe und der Reaktionsprodukte (n = Molekülzahl, $m\,c_p$ = Molekularwärme). Diese Summe kann positiv und negativ sein. W_p kann also mit der Temperatur ebensowohl abnehmen als zunehmen; bei einer und derselben Reaktion kann W_p bis zu einer gewissen Temperatur zunehmen, darüber hinaus abnehmen. Ist W_p, wie bei den Brennstoffreaktionen, eine große Zahl, so bleiben die Veränderungen von W_p mit der Temperatur immer verhältnismäßig klein, so daß die obige erste Annahme einen gewissen Sinn erhält. In anderen Fällen, wo W_p kleiner ist (wie z. B. bei den Umwandlungen eines Stoffes in andere Modifikationen), kann sich W_p mit der Temperatur bedeutend ändern. Im allgemeinen nimmt also W_p einen krummlinigen Verlauf, Fig. 83 und 84.

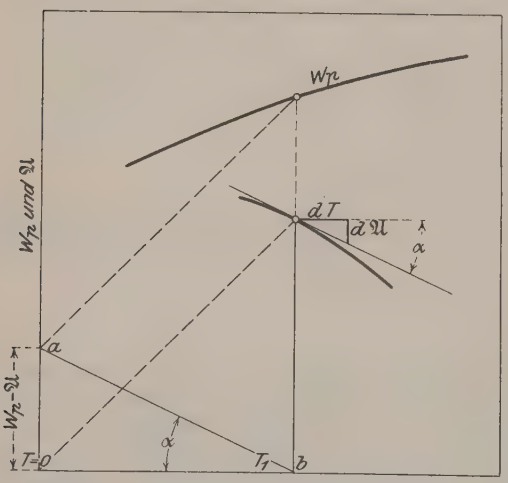


Fig. 83.

Wäre nun für irgendeine Temperatur T_1 der Wert von $\mathfrak{A}$ gegeben ($\mathfrak{A}_1$), so könnte man nach Gl. 1 die Richtung der $\mathfrak{A}$-Kurve an dieser Stelle bestimmen[1]), Fig. 83. Es wäre nach Gl. 1

$$-\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = \frac{W_p - \mathfrak{A}}{T}.$$

Man hat nur $W_p - \mathfrak{A}$ vom Ursprung nach oben abzutragen. Die Verbindungslinie ab gibt dann die Tangentenrichtung der $\mathfrak{A}$-Kurve für $\mathfrak{A}_1$. Durch schrittweises Wiederholen könnte man so die $\mathfrak{A}$-Kurve aus der W_p-Kurve entwickeln.

Der Verlauf von W_p hängt im übrigen von dem der spezifischen Wärmen ab. Früher nahm man an, daß auch bei festen Körpern

$$c = a + bT$$

gesetzt werden könne, jedenfalls über ein beschränktes Gebiet und besonders auch bei tiefen Temperaturen. Ferner weiß man, daß die Molekularwärme einer Verbindung im allgemeinen nicht genau gleich der Summe der Atomwärmen der Einzelbestandteile ist.

Anderen Falles[2]) wäre

$$\Sigma n(mc_p) = 0,$$

daher auch

$$\frac{dW_p}{dT} = 0$$

und

$$W_p = \text{konst.}$$

Mit

$$c = a + bT$$

wird also

$$\Sigma n(mc_p) = \alpha + \beta T,$$

daher

$$dW_p = (\alpha + \beta T)\,dT.$$

Nach Gl. 4 Abschn. 36 wäre somit

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = -\int \frac{\alpha + \beta T}{T}\,dT + C$$

$$= -\alpha \cdot \ln T - \beta T + C.$$

Im absoluten Nullpunkt der Temperatur wäre somit

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = -\alpha \cdot \ln 0 + C = \pm\infty,$$

je nachdem α selbst negativ oder positiv wäre.

Die $\mathfrak{A}$-Kurve würde hiernach bei $T = 0$ tangential zur Ordinatenachse verlaufen Fig. 84, wie noch van't Hoff ausgeführt hat[3]); dies wäre, wie leicht einzusehen, auch dann noch der Fall, wenn dW_p/dT

[1]) Nernst, a. a. O.
[2]) Kopp-Neumannsches Gesetz.
[3]) Boltzmann-Festschrift, 1904, S. 233.

irgendeine andere, nicht lineare Funktion von T wäre, solange nur dW/dT für $T = 0$ einen endlichen Wert hat, d. h. die Kurventangente an W_p von der Wagrechten abweicht.

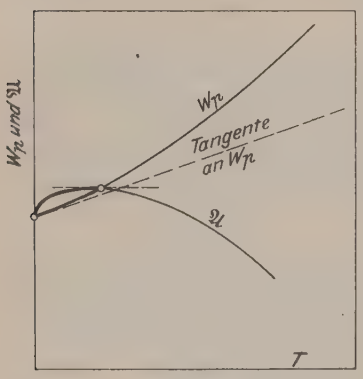


Fig. 84.

Heute ist allerdings auf Grund der Nernstschen Untersuchungen über die spezifische Wärme fester Körper bekannt, daß bei tiefsten Temperaturen das Verhalten der spez. Wärmen ein ganz anderes ist, als man früher annahm; Fig. 84 erleidet auf dieser neuen Grundlage eine grundsätzliche Änderung, wovon der nächste Abschnitt handelt.

38. Das Nernstsche Wärmetheorem oder der III. Wärmesatz.

Man kann versuchen, den Verlauf der Kurven der Wärmetönung W_p und der maximalen Arbeit $\mathfrak{A}$ einer chemischen Reaktion auf Grund von Annahmen über die spezifischen Wärmen bis zu den tiefsten Temperaturen vorauszuberechnen, wie im vorigen Abschnitt gezeigt ist. Solche Annahmen konnten aber zu einer Zeit, als noch keine Versuche über die spezifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen vorlagen, zu keinem sicheren, unter Umständen sogar zu grundsätzlich unrichtigen Ergebnissen führen. Am unsichersten werden die Verhältnisse in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunkts. Außerdem würde dadurch die rein thermodynamische Berechnung von $\mathfrak{A}$ doch nicht ermöglicht, da bei einer Temperatur $\mathfrak{A}$ bekannt sein muß.

Ein hiervon gänzlich verschiedener Weg wurde von W. Nernst eingeschlagen. Nernst machte die Annahme, daß die maximale Arbeit für Reaktionen zwischen **festen** (oder flüssigen) Körpern nicht erst im absoluten Nullpunkt mit der Wärmetönung identisch werde, sondern sich schon bei **endlichen**, wenn auch u. U. sehr tiefen Temperaturen, nur äußerst wenig von der Wärmetönung unterscheide. Dies ist das Nernstsche Wärmetheorem in seiner ursprünglichen Fassung.

Diese Hypothese war gestützt durch das Verhalten der umkehrbar arbeitenden galvanischen Elemente, die schon bei gewöhnlichen Temperaturen einen elektrischen Arbeitsgewinn liefern können, der fast identisch ist mit der Wärmetönung der in dem Element sich abspielenden chemischen Reaktion. Weiter wurde das Theorem bestätigt durch die von Nernst aus ihm gezogenen Folgerungen, insofern eine ganze Reihe bekannter chemischer Gleichgewichte mit seiner Hilfe zum erstenmal rein thermodynamisch vorausberechnet werden konnten[1]). Die in der Folge von Nernst ausgeführten oder veranlaßten Versuche über die bis dahin unbekannte spezifische Wärme bei sehr tiefen Tem-

[1]) Nernst a. a. O. — Ferner insbesondere F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem.

peraturen, die zu den überraschendsten Ergebnissen führten (Abschn. 7), erbrachten eine endgültige Begründung des Theorems.

Vergleicht man den in Abschn. 37, Fig. 84 auf Grund der früheren Annahmen über die spezifischen Wärmen ermittelten Verlauf von $\mathfrak{A}$ und W_p im absoluten Nullpunkt mit der Nernstschen Annahme, so findet man einen vollkommenen Gegensatz. Nach Nernst soll die $\mathfrak{A}$-Kurve die W_p-Kurve berühren: nach Fig. 84 berührte sie die Ordinatenachse. Die Nernstsche Annahme zieht aber noch eine weitere Folgerung nach sich. Solange nämlich die W_p-Kurve im absoluten Nullpunkt eine geneigte Richtung hat, muß die $\mathfrak{A}$-Kurve dort eine senkrechte Tangente haben, wenn die Grundgleichung

$$\mathfrak{A} - W_p = T \cdot \frac{d\mathfrak{A}}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

erfüllt sein soll (Abschn. 37). Das Nernstsche Wärmetheorem kann also nur dann in Übereinstimmung mit dieser Grundgleichung sein, wenn die W_p-Kurve bei $T = 0$ keine geneigte, also eine wagrechte Tangente hat. Dann muß aber, nach dem Nernstschen Theorem, auch die $\mathfrak{A}$-Kurve eine wagrechte Tangente haben, im vollsten Gegensatz zu der senkrechten Tangente der Fig. 84. Das neue Wärmetheorem fordert also einen Verlauf von $\mathfrak{A}$ und W_p bei sehr tiefen Temperaturen, wie ihn Fig. 85 zeigt.

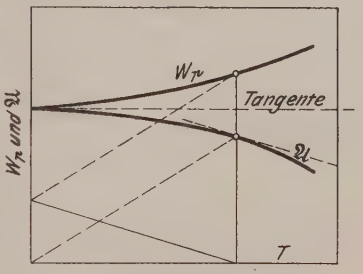


Fig. 85.

Der mathematische Beweis, daß dies notwendig aus der Nernstschen Annahme

$$\left(\frac{dW_p}{dT}\right)_{T=0} = \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

folgt, läßt sich auch wie folgt führen. Aus der allgemein gültigen Gleichung 1 folgt

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = \frac{\mathfrak{A} - W_p}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

und für $T = 0$

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = \frac{\mathfrak{A}_0 - W_{p_0}}{0}.$$

Dieser Wert kann von endlicher Größe oder 0 sein, wie es die Nernstsche Annahme verlangt, wenn $\mathfrak{A}_0 = W_{p_0}$ ist. Dann wird nämlich

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = \frac{0}{0}.$$

Den Wert dieses unbestimmten Quotienten erhält man durch Ableitung des Zählers und Nenners von Gl. 3 nach T.

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = \frac{\frac{d\mathfrak{A}}{dT} - \frac{dW_p}{dT}}{1}.$$

Daraus folgt mit Gl. 2

$$\left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} = 0, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

also auch

$$\left(\frac{dW_p}{dT}\right)_{T=0} = 0. \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante C in dem Ausdruck der maximalen Arbeit, Abschn. 36, Gl. 3a

$$\mathfrak{A} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + CT$$

kann nunmehr aus dem bekannten Verhalten im absoluten Nullpunkt für Reaktionen zwischen kondonsierten (festen oder flüssigen) Körpern bestimmt werden, und damit kann auch $\mathfrak{A}$ für beliebige Temperaturen aus rein thermischen Größen, nämlich aus der Wärmetönung und den spezifischen Wärmen (falls letztere bekannt sind), berechnet werden.

Nach Gl. 4, Abschn. 36 ist

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dT} = -\int \frac{dW_p}{T} + C,$$

daher für $T = 0$

$$C = \left(\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\right)_{T=0} + \left(\int \frac{dW_p}{T}\right)_{T=0}.$$

Nach Gl. 4 oben ist das erste Glied Null, also

$$C = \left(\int \frac{dW_p}{T}\right)_{T=0}.$$

Nun muß nach dem oben und in Abschn. 37 Ausgeführten die Kurve der Wärmetönung eine wagrechte Tangente haben, d. h. Gl. 5 muß erfüllt sein. Welche Funktion von T also auch W_p sein mag, d. h. wie auch die spez. Wärmen sich verhalten mögen, jedenfalls muß $dW_p/dT = 0$ sein, wenn $T = 0$ ist.

Wir können z. B. setzen

$$\frac{dW_p}{dT} = \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \ldots$$

Dann wird

$$\int \frac{dW}{T} = \int \beta \, dT + \int \gamma T dT + \int \delta T^2 dT$$

$$= \beta T + \tfrac{1}{2}\gamma T^2 + \ldots$$

Für $T = 0$ wird also auch

$$\int \frac{dW_p}{T} = 0,$$

daher wird nach Gl. 5

$$C = \left(\int \frac{d W_p}{T}\right)_{T=0} = 0. \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante fester Reaktionen ist also gleich Null.

Daher ist auch die nach Abschn. 36, Gl. 5 mit C identische Entropiekonstante für Reaktionen zwischen festen Körpern gleich Null und für die Änderung der Entropie gilt

$$S = -\int \frac{d W_p}{T}.$$

Ferner folgt aus Gl. 4, da $d\mathfrak{A}/dT = S$ ist, daß im absoluten Nullpunkt der Temperatur die Reaktionen fester Körper ohne Änderung der Entropie verlaufen. Man kann daher in diesem Punkte die Entropie der festen Körper gleich null setzen. Der Absolutwert der Entropie bei der Temperatur T ist somit

$$S = -\int_0^T \frac{d W_p}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6\,a)$$

An Stelle des unbestimmten Integrals in Gl. 1a mit $C = 0$ läßt sich ein bestimmtes einführen. Schreibt man nämlich

$$\frac{\mathfrak{A} - W_p}{T} = -\int_0^T \frac{d W_p}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1\,b)$$

und addiert rechts und links den Ausdruck

$$\left(\int \frac{d W_p}{T}\right)_{T=0} = \int_0^0 \frac{d W_p}{T},$$

den man, da er selbst Null ist, links auch weglassen kann, so wird

$$\frac{\mathfrak{A} - W_p}{T} = -\int_0^T \frac{d W_p}{T} + \int_0^0 \frac{d W_p}{T} = -\int_0^T \frac{d W_p}{T},$$

oder

$$\mathfrak{A} = W_p - T \cdot \int_0^T \frac{d W_p}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

oder

$$\mathfrak{A} = -T \int_0^T \frac{W_p}{T^2}\, dT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7\,a)$$

Die untere Integralgrenze 0 kann wegen Gl. 6 auch weggelassen werden. Da nun W_p und dW_p vollständig bestimmt sind, sobald W_p für irgendeine Temperatur und außerdem die spezifischen Wärmen

zwischen 0 und T gegeben sind, so ist nach Gl. 7 auch $\mathfrak{A}$ ohne Kenntnis chemischer Größen berechenbar.

Auf dieser Grundlage lassen sich z. B. die Umwandlungserscheinungen thermodynamisch behandeln. So hat Nernst die Umwandlungstemperatur des monoklinen in rhombischen Schwefel aus der Wärmetönung und den gemessenen spez. Wärmen beider Modifikationen berechnet und in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Versuch gefunden. Betreffend die Umwandlung von Graphit in Diamant vgl. Pollitzer, S. 136.

Für uns sind diese Beziehungen hauptsächlich wichtig wegen ihrer Anwendung bei Gasreaktionen, die in den nächsten Abschnitten behandelt sind.

An dieser Stelle sei die Anwendung von Gl. 7 auf den Schmelz- oder Erstarrungsvorgang gezeigt, der eine Zustandsänderung (oder Reaktion) darstellt, bei welcher die Grundbedingung von Gl. 7 erfüllt ist, daß nämlich nur feste und flüssige Körper auftreten.

Die Wärmetönung W_p dieser Reaktion ist identisch mit der Schmelzwärme s,

$$W_p = s\,,$$

deren Wert positiv ist, wenn an den Erstarrungsvorgang gedacht wird.

Gl. 7a lautet daher

$$\mathfrak{A} = -T\int \frac{s}{T^2}\,dT\,.$$

Die Schmelzwärme ist ihrerseits gleich dem Unterschied der Sublimations- und der Verdampfungswärme

$$s = r' - r\,,$$

daher ist

$$\mathfrak{A} = -T\int \frac{r'-r}{T^2}\,dT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Nun kann $\mathfrak{A}$ in diesem Falle auch direkt berechnet werden, wenn man den Erstarrungsvorgang in umkehrbarer Weise ausführt. Im Druckvolumendiagramm Fig. 86 gehören zum Zustand der Flüssigkeit und des erstarrten Körpers die verschiedenen Dampfdrücke p_s und p_s' (Abschn. 18). Vom flüssigen zum festen Zustand kann man in folgender Weise umkehrbar gelangen. Man verdampft zunächst die Flüssigkeit bei dem konstanten Druck p_s, wobei ihr Volumen auf das Sättigungsvolumen v_s anwächst. Den gasartigen gesättigten Dampf läßt man sich isothermisch bis auf p_s' ausdehnen. Dann entzieht man dem (leicht überhitzten) Dampf bei dem konstanten Druck p_s' die Sublimationswärme r', bis er fest geworden ist. Die schraffierte Fläche ist die geleistete Arbeit. Wenn das Volumen des festen und flüssigen Körpers gegenüber dem Dampfvolumen vernachlässigt und für die Dampfisotherme das Gasgesetz angenommen wird, ist diese Fläche

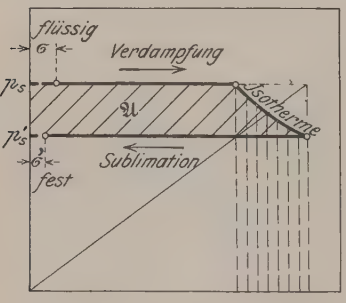


Fig. 86.

$$\mathfrak{A} = A\,p_s v_s \ln\frac{p_s}{p_s'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Nun ist aber nach der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung (Abschn. 18)

$$\ln p_s = \frac{1}{A\,R}\int \frac{r\,dT}{T^2} + i$$

$$\ln p_s' = \frac{1}{A R}\int \frac{r'\,dT}{T^2} + i',$$

daher wird auch

$$\mathfrak{A} = \frac{p_s v_s}{R}\int \frac{r - r'}{T^2}\,dT + \frac{p_s v_s}{R}(i - i')$$

oder wegen

$$p_s v_s = R T$$

$$\mathfrak{A} = T\int \frac{r - r'}{T^2}\,dT + T(i - i').$$

Wird dieser Wert mit dem oben aus Gl. 7a gewonnenen Ausdruck Gl. 8 gleichgesetzt, so folgt

$$T(i - i') = 0,$$

also

$$i = i' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

Die Dampfdruckkonstante hat also den gleichen Wert, ob der Dampf mit dem flüssigen oder mit dem festen Körper im Gleichgewicht steht

Die Schmelztemperatur. Mit dem Drucke ändert sich, wie bekannt, die Schmelztemperatur, wenn auch nur sehr wenig. So betrachtet, ist die Schmelztemperatur kein eindeutig bestimmter Wert. Als Schmelztemperatur schlechthin könnte man diejenige Schmelztemperatur bezeichnen, bei welcher der feste, flüssige und dampfförmige Körper im Gleichgewicht stehen. In diesem Zustand ist dann auch der Dampfdruck über dem festen gleich dem über dem flüssigen Körper

$$p_s = p_s'$$

und daher die Arbeitsleistung $\mathfrak{A}$ nach Gl. 9 beim Erstarren gleich null, weil $\ln p_s/p_s' = \ln 1 = 0$ ist oder die schraffierte Fläche Fig. 86 zu einer Linie zusammenschrumpft. Für diesen Zustand ergibt also Gl. 7

$$0 = W_p - T_0\int_0^{T_0}\frac{dW}{T} = s - T_0\int_0^{T}\frac{ds}{T}$$

$$s = T_0\cdot\int_0^{T_0}\frac{ds}{T}.$$

Aus dieser Gleichung kann die Unbekannte T_0, also die Schmelztemperatur errechnet werden, sobald die Schmelzwärme s und ihre Temperaturabhängigkeit bekannt sind. Nun gilt für die Schmelzwärme ein genau entsprechendes Gesetz der Abhängigkeit von der Temperatur, wie für die Verdampfungswärme in Abschn. 17, Gl. 3, also

$$\frac{ds}{dT} = c_{p_{fl}} - c_{p_{fest}}$$

Man erhält daher

$$s = T_0\int_0^{T_0}\frac{c_{p_{fl}} - c_{p_{fest}}}{T}\,dT$$

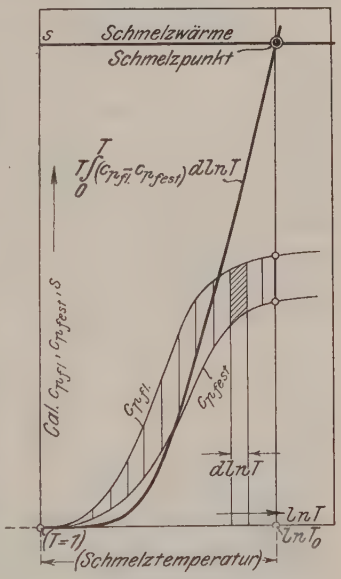


Fig. 87.

oder

$$s = T_0 \int_0^{T_0} (c_{p_{fl}} - c_{p_{fest}})\, d \ln T.$$

Trägt man nun die spezifischen Wärmen des flüssigen und festen Körpers als Ordinaten zu $\ln T$ als Abszissen auf, Fig. 87, so stellt die Fläche zwischen beiden Kurven den Wert des Integrals dar. Stellt man das Produkt aus dieser Fläche und der jeweiligen oberen Temperatur wieder als Kurve dar (Fig. 87), so liegt der Schmelzpunkt da, wo die Ordinate dieser Kurve gleich der Schmelzwärme ist. Der praktischen Anwendung steht zurzeit die Unkenntnis der spez. Wärme der festen und besonders der unterkühlten flüssigen Körper bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes im Wege.

39. Das Nernstsche Wärmetheorem bei Gasreaktionen. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und des Absolutwerts der maximalen Arbeit aus thermischen Größen.

Das Nernstsche Wärmetheorem gilt nur für feste oder unterkühlte flüssige Körper (sog. „kondensierte Systeme"). Nichtsdestoweniger läßt sich auf seiner Grundlage auch die maximale Arbeit und die Gleichgewichtskonstante von Gasreaktionen berechnen, wie Nernst gezeigt hat.

Man kann sich eine Reaktion zwischen festen oder flüssigen Körpern auf zweierlei Wegen ausgeführt denken; entweder direkt oder so, daß die Körper zunächst durch Verdampfung in den Gaszustand gebracht werden, darauf die beabsichtigte Reaktion zwischen diesen Gasen stattfindet und endlich die Reaktionsprodukte durch Kondensation in den festen oder flüssigen Zustand übergeführt werden. Auf beiden Wegen muß, wenn sie in allen ihren Teilen umkehrbar sind, die gleiche (maximale) Arbeit gewonnen werden, weil das Endprodukt das gleiche ist. (Abschn. 27.)

Die auf dem ersten, direkten Wege gewonnene Arbeit ist nach Abschn. 38, Gl. 7

$$\mathfrak{A} = W_{kond} - T \cdot \int_0^T \frac{d\, W_{kond}}{T}, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

worin W_{kond} die Wärmetönung der Reaktion zwischen den festen Stoffen bedeutet.

Bei dem zweiten Wege benützen wir das in Abschn. 31, Fig. 79 geschilderte Verfahren der umkehrbaren Gasreaktion; zum Unterschied von jenem Fall, wo die Gase in großen Vorratsbehältern gedacht waren, denken wir uns jetzt die festen oder flüssigen Stoffe, sowohl die Ausgangsstoffe als die Endprodukte, in ebensolchen Behältern vorhanden. Die Behälter der Ausgangsstoffe werden von außen geheizt, so daß die Stoffe verdampfen, die anderen gekühlt, so daß die Endprodukte kondensieren.

Die Verdampfung und Kondensation aller Stoffe muß bei der gemeinsamen konstanten Temperatur T erfolgen; sämtliche Stoffe stehen dann unter verschiedenen Drücken, jeder unter seinem zur Temperatur T gehörigen Siededruck (bei flüssigen Stoffen) bzw. Sublimationsdruck (bei festen Stoffen). Diese Drücke seien nacheinander p_1, p_2, p_3 ... für die Ausgangsstoffe, p_1', p_2', p_3' ... für die Endstoffe.

Aus diesen Verdampfern entnehmen nun die Motoren Fig. 79 die Ausgangsstoffe als Betriebsgase, während die Kompressoren die Endstoffe in die Kühlbehälter drücken. Die äußeren Verdampfungsarbeiten sind identisch mit den Volldruckarbeiten der Motoren, Fig. 88, die äußeren Kondensationsarbeiten mit den Volldruckarbeiten der Kompressoren. Indem wir nun die Summe aller Motoren- und Kompressorenleistungen (die letzteren negativ) ansetzen, sind die Verdampfungs- und Kondensationsarbeiten bereits berücksichtigt. Der gesamte verfügbare Arbeitsgewinn kann also genau so ausgerechnet werden, wie die maximale Arbeit einer Gasreaktion, die mit den verschieden großen Drücken p_1, p_2, p_3 ... der Einzelgase beginnt und mit den verschieden großen Drücken p_1', p_2', p_3' der Reaktionsprodukte endigt. Nach Abschn. 33, Gl. 7 ist in diesem Falle

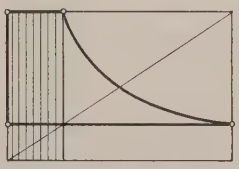


Fig. 88.

$$\mathfrak{A} = -\Re T \cdot \ln K_p + \Re T \cdot \ln \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \cdots} \quad \ldots \quad (2)$$

Durch Gleichsetzen von $\mathfrak{A}$ nach Gl. 1 und 2 folgt

$$W_{kond} - T \cdot \int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} = -\Re T \cdot \ln K_p + \Re T \cdot \ln \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \cdots}$$

oder

$$\Re T \cdot \ln K_p = -W_{kond} + T \cdot \int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} + \Re T \cdot \Sigma (n \ln p) \quad . \quad (3)$$

Diese Gleichung enthält rechts nur thermische Größen: Die Wärmetönung der festen oder flüssigen Reaktion und ihre von den spezifischen Wärmen dieser Stoffe abhängige Änderung mit der Temperatur; außerdem die Verdampfungs- bzw. Sublimationsdrücke der Stoffe bei der Temperatur T.

Hiernach ist also die linksstehende Gleichgewichtskonstante der Gasreaktion zwischen den gleichen Stoffen lediglich aus thermischen Größen berechenbar. Vor Aufstellung des Nernstschen Wärmetheorems war dies nicht möglich.

Gleichung 3 kann noch erheblich vereinfacht werden, wenn man für die Dampfdrücke $\mathfrak{p}$ die Verdampfungswärme $\mathfrak{r}$ (für 1 Mol) einführt. Aus der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung folgt nach Abschn. 18.

$$\ln \mathfrak{p} = \frac{1}{\Re_{cal}} \cdot \int \frac{\mathfrak{r}\, dT}{T^2} + i,$$

mit i als einer Konstanten; wegen

$$\int \frac{\mathfrak{r}\, dT}{T^2} = -\frac{\mathfrak{r}}{T} + \int \frac{dr}{T}$$

wird auch

$$\ln \mathfrak{p} = -\frac{r}{\Re_{cal} T} + \frac{1}{\Re_{cal}} \int \frac{dr}{T} + i.$$

Damit wird der in Gl. 3 rechts stehende Ausdruck, in dem die Dampfdrücke $\mathfrak{p}$ auftreten

$$\Re T \Sigma n \ln \mathfrak{p} = -\Sigma nr + T \cdot \Sigma \int \frac{n\, dr}{T} + \Re_{cal} T \cdot \Sigma (ni) \quad . \quad (4)$$

sämtliche Summen algebraisch so gedacht, daß die Molekülzahlen $n_1, n_2 \ldots$ der Ausgangsstoffe der Reaktion positiv, die der Endstoffe $n_1', n_2' \ldots$ negativ gesetzt werden, wenn das Schema der Gasreaktion lautet

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

Hiermit wird nun aus Gl. 3

$$\Re T \cdot \ln K_p = -W_{kond} + T \cdot \int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} - \Sigma nr + T \cdot \Sigma \int \frac{n\, dr}{T}$$
$$+ \Re_{cal} T \Sigma (ni).$$

Wir fassen die Glieder rechts wie folgt zusammen:

$$\Re T \cdot \ln K_p = -[W_{kond} + \Sigma nr] + T \left[\int_0^T \frac{dW_{kond}}{T} + \Sigma \int \frac{n\, dr}{T} \right]$$
$$+ \Re_{cal} T \Sigma ni \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die erste Klammer rechts ist nach Abschn. 22, Gl. 2 die Wärmetönung W_{pgas} der Gasreaktion

$$W_{pgas} = W_{kond} + \Sigma nr.$$

Durch Ableitung wird

$$dW_{pgas} = dW_{kond} + \Sigma n\, dr,$$

also

$$\frac{dW_{p_{gas}}}{T} = \frac{dW_{kond}}{T} + \frac{\Sigma n dr}{T}$$

und durch Integration

$$\int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} = \int \frac{dW_{kond}}{T} + \Sigma \int \frac{n dr}{T}.$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit der zweiten Klammer von Gl. 5. Diese Gleichung geht daher über in

$$\Re_{cal} T \cdot \ln K_p = - W_{p_{gas}} + T \cdot \int \frac{dW_{p\,gas}}{T} + \Re T \cdot \Sigma ni$$

oder unter Weglassung des Index *gas*

$$\ln K_p = - \frac{W_p}{\Re_{cal} T} + \frac{1}{\Re_{cal}} \int \frac{dW_p}{T} + \Sigma ni \quad \ldots \quad (6)$$

An die Stelle der von der Temperatur abhängigen Dampfdrücke in Gl. 3 sind jetzt die Dampfdruckkonstanten i getreten, und die Wärmetönung der kondensierten Stoffe ist durch diejenige der Gase ersetzt.

Die maximale Arbeit der Gasreaktion ist nach Abschn. 33, Gl. 6

$$\mathfrak{A}_{gas} = - \Re_{cal} T \cdot \ln K_p + \nu \Re_{cal} T \cdot \ln p.$$

Mit $\ln K_p$ aus Gl. 6 oben wird also

$$\mathfrak{A}_{gas} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} - \Re_{cal} T \cdot [\Sigma ni - \nu \cdot \ln p] \quad . \quad (7)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem allgemeinen Wert von $\mathfrak{A}$ nach Abschn. 36, Gl. 3a

$$\mathfrak{A}_{gas} = W_p - T \cdot \int \frac{dW_p}{T} + C \cdot T,$$

so erkennt man, daß die thermodynamisch unbestimmte Konstante C für Gasreaktionen den Wert hat

$$C = - \Re_{cal} \cdot \Sigma ni + \nu \cdot \Re_{cal} \cdot \ln p \quad \ldots \quad (6)$$

Führt man die Drücke in at ein und beschränkt sich auf atmosphärischen Druck, so wird $\ln p = 0$ und

$$C = - \Re_{cal} \cdot \Sigma ni \quad \ldots \quad (6a)$$

Bei Gasreaktionen, die ohne Änderung der Molekülzahl verlaufen, $\nu = 0$, gilt dies für alle Drücke.

40. Die praktische Ausführung der Berechnung spezieller chemischer Gas-Gleichgewichte auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems.

Allgemeines Verfahren. In erster Linie handelt es sich immer um die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p, da durch diese in Verbindung mit den stöchiometrischen Beziehungen die Zu-

sammensetzung der Reaktionsgemische im Gleichgewichtszustand bestimmt wird.

Mit K_p ist auch die maximale Arbeit $\mathfrak{A}$ der Gasreaktion bekannt (Gl. 6 Abschn. 33),

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot T \cdot \ln \frac{p^\nu}{K_p},$$

$$= 2{,}303 \cdot 1{,}985 \cdot T \cdot \log \frac{p^\nu}{K_p}$$

$$\mathfrak{A} = 4{,}571 \cdot T \cdot \log \frac{p^\nu}{K_p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Sind diese Stoffe mit ungleichen Drücken $\mathfrak{p}$, statt dem gleichen Drucke p, gegeben, so wird nach Abschn. 33, Gl. 7 u. f.

$$\mathfrak{A} = -4{,}571 \cdot T \cdot \log K_p + 4{,}571\, T \cdot \Sigma n \log \mathfrak{p} \quad \ldots\ldots \quad (1\,a)$$

Nun ist nach dem vorigen Abschnitt Gl. 6, wenn log statt ln und $\mathfrak{R}_{cal} = 1{,}985$ gesetzt wird

$$\log K_p = -\frac{W_p}{4{,}571\, T} + \frac{1}{4{,}571} \cdot \int \frac{dW_p}{T} + \Sigma n \mathfrak{C}, \quad \ldots \quad (2)$$

mit $\mathfrak{C}$ als Dampfdruckkonstante (Abschn. 18).

Um die zahlenmäßige Berechnung dieses Wertes für bestimmte Reaktionen handelt es sich jetzt.

Hierbei ist zuerst zu beachten, daß der Wert W_p im ersten Glied, die Wärmetönung der Reaktion bei der Temperatur T, keine unveränderliche Größe ist. Wenn aber für irgendeine Temperatur T_1 sein Wert W_{p1} aus Versuchen bekannt ist, so kann W_p auch für jede andere Temperatur T berechnet werden, vorausgesetzt, daß man den Verlauf der spezifischen Wärmen (Molekularwärmen mc_p) zwischen T_1 und T für sämtliche an der Reaktion beteiligten Stoffe kennt. Nach Abschn. 23 ist

$$\frac{dW_p}{dT} = \Sigma n (mc_p) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

und man erhält hieraus durch Integration

$$W_p - W_{p1} = \int_{T_1}^{T} \Sigma n (mc_p) \cdot dT \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Ist also z. B. von der im folgenden Abschnitt behandelten Reaktion

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2,$$

dem Kohlensäuregleichgewicht, die Wärmetönung W_{p1} bei Zimmertemperatur bekannt (Verbrennungswärme von 2 Mol Kohlenoxyd) und außerdem der Verlauf der spezifischen Wärmen des Kohlenoxyds, des Sauerstoffs und der Kohlensäure, so kann man. wie schon in Abschn. 23 für eine andere Reaktion gezeigt, leicht auf graphischem

Wege den Wert $\int_{T_1}^{T} \Sigma n\,(mc_p)\cdot dT$ finden, um den sich die Wärmetönung von T_1 bis T ändert. Wir tragen zu den Temperaturen als Abszissen die folgenden Ordinaten auf: von CO die doppelten Molekularwärmen $2\cdot(mc_p)_{CO}$, von O_2 die einfachen Molekularwärmen $(mc_p)_{O_2}$, von CO_2 die Werte $2\cdot(mc_p)_{CO_2}$ Fig. 89. Bei einer beliebigen Temperatur ist dann

$$\Sigma n(mc_p) = 2\cdot(mc_p)_{CO} + (mc_p)_{O_2} - 2\cdot(mc_p)_{CO_2}.$$

Addiert man die Ordinaten der Kurven für $[O_2]$ und $2\,[CO]$, so ist der letztere Ausdruck gleich dem Ordinatenstück zwischen dieser Kurve und der Kurve für $2\,[CO_2]$; positiv, wo die letztere Kurve niedriger, negativ, wo sie höher verläuft. Der schmale Streifen zwischen zwei benachbarten Ordinaten ist

$$\Sigma n\,(mc_p)\cdot dT$$

und das gesuchte Integral ist daher das Flächenstück zwischen den Abszissen T_1 und T der gleichen Kurven; positiv links vom Punkte S, negativ rechts davon. Die Fläche stellt die Anzahl der Kalorien dar, um die sich die Wärmetönung von T_1 bis T ändert (im obigen Fall vergrößert). Trägt man auch die Wärmetönungen selbst als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve ähnlich wie in Fig. 89 unten. (Maßstäbliche Kurven vgl. Fig. 72, 91, 95, 99). Aus dieser Kurve kann die Wärmetönung W_p für Gl. 2 für jede in der Fig. 89 enthaltene Temperatur entnommen werden.

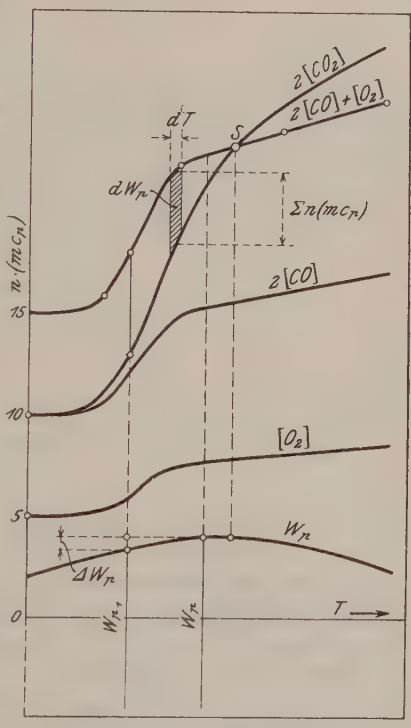


Fig. 89 (nicht maßstäbl.)

Um K_p für die Temperatur T bestimmen zu können, handelt es sich weiter um den Wert des allgemeinen Integrals

$$\int \frac{dW_p}{T}$$

für die betreffende Temperatur.

Sind nun die spezifischen Wärmen, die in dW_p enthalten sind, nicht durch integrable analytische Beziehungen, sondern graphisch gegeben, so kann man das Integral nicht ohne weiteres bestimmen.

Es läßt sich jedoch graphisch auf dem gleichen Wege ermitteln, wie früher in Abschn. 18 das Integral

$$\int \frac{dr}{T}.$$

Man hat zunächst

$$\int_{T_0}^{T} \frac{dW_p}{T} = \int^{T} \frac{dW_p}{T} - \int^{T_0} \frac{dW_p}{T}.$$

also

$$\int^{T} \frac{dW_p}{T} = \int_{T_0}^{T} \frac{dW_p}{T} + \int^{T_0} \frac{dW_p}{T} \quad \ldots\ldots\ (5)$$

Das erste Integral rechts ist ein bestimmtes zwischen den Grenzen T und T_0, das ohne weiteres graphisch gegeben ist, das zweite ein unbestimmtes, dessen Wert jedoch angegeben werden kann, wenn T_0 eine sehr tiefe Temperatur ist.

Wegen

$$dW_p = \Sigma n\,(m c_p) \cdot dT$$

ist

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int \Sigma n\,(m c_p) \cdot \frac{dT}{T},$$

oder mit

$$\frac{dT}{T} = d \ln T$$

$$\int \frac{dW_p}{T} = \int \Sigma n\,(m c_p) \cdot d \ln T.$$

Trägt man nun, ähnlich wie oben in Fig. 89, wieder die Werte $n\,(m c_p)$ für die beteiligten Stoffe als Ordinaten, als Abszissen jedoch nicht die absoluten Temperaturen selbst, sondern ihre Logarithmen auf, so erhält man das bestimmte Integral in Gl. 5

$$\int_{T_0}^{T} \Sigma n \cdot (m c_p) \cdot d \ln T = F' \quad \ldots\ldots\ (6)$$

als Flächenstück zwischen den Kurven für $2\,[CO] + [O_2]$ und $[CO_2]$ in Fig. 90 ausgezogen schraffiert.

Den anderen allgemeinen Teil in Gl. 5

$$\int^{T_0} \frac{dW_p}{T}$$

des Integrals Gl. 5 erhält man wie folgt.

Nach Abschn. 7 fällt die spezifische Wärme der Gase bei einer gewissen tiefen, aber endlichen Temperatur $T_0 \simeq 40—60^0$ abs. bis auf die spezifische Molekularwärme der 1atomigen Gase, die unveränderlich ist und einen Wert gleich 5 besitzt. Von T_0 an abwärts ist also $\Sigma n\,(mc_p)$ unveränderlich, nämlich $5 \cdot \Sigma n$; im obigen Beispiel, wo $\Sigma n = 2 + 1 - 2 = +1$ ist, gleich 5, allgemein $(mc_p)_0 \cdot \Sigma n$. Man hat daher in dem Gebiet zwischen 0 und T_0

$$\int \frac{dW_p}{T} = (mc_p)_0 \cdot \Sigma n \cdot \int \frac{dT}{T} = (mc_p)_0 \cdot \Sigma n \cdot \ln T.$$

Daher ist

$$\int_0^{T_0} \frac{dW_p}{T} = mc_{p0} \cdot \Sigma n \cdot \ln T_0 \quad . \quad (7)$$

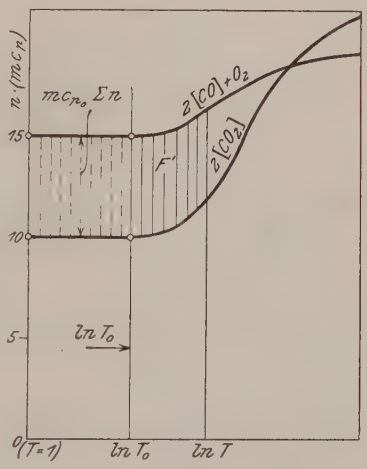


Fig. 90.

Dieser Ausdruck ist aber identisch mit der in Fig. 86 gestrichelt schraffierten Rechteckfläche F_0', die links durch die Ordinate bei $\ln T = 0$ (also $T = 1$), rechts durch die Ordinate bei $\ln T_0$ begrenzt wird. Daherist das gesuchte unbestimmte Integral Gl. 5

$$\int \frac{dW_p}{T} = F' + F_0'$$

einfach gleich der ganzen schraffierten Fläche in Fig. 90, die zwischen den Ordinaten für $\ln 1 = 0$ und $\ln T$ liegt. Seine Auswertung ist hiermit auf die Planimetrierung dieser Fläche zurückgeführt.

Schließlich müssen noch die Dampfdruckkonstanten $\mathfrak{C}$ sämtlicher beteiligten Gase bekannt sein (Abschn. 18). Man hat dann etwa für das obige Beispiel

$$\Sigma n \cdot \mathfrak{C} = 2\,\mathfrak{C}_{CO} + \mathfrak{C}_{O_2} - 2\,\mathfrak{C}_{CO_2}.$$

Nach diesem Verfahren sind alle folgenden Beispiele berechnet. Es hat den Vorzug, von analytischen Ausdrücken für die spezifischen Wärmen frei zu sein und sich für jeden beliebigen Verlauf dieser Werte gleich einfach und übersichtlich unter Berücksichtigung der genauen Versuchswerte für c_p durchführen zu lassen.

41. Dissoziation der Kohlensäure. (Beispiel zu Abschn. 40.)

Wir schreiben die Reaktionsgleichung in der Form

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2;$$

der obere Pfeil stellt die Verbrennung des Kohlenoxyds, der untere

die Dissoziation der Kohlensäure dar; im Gleichgewicht erfolgen beide Vorgänge in gleichem Umfang. Die Wärmetönung W_p der ersten Reaktion

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + 2 \cdot 68000\,, \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

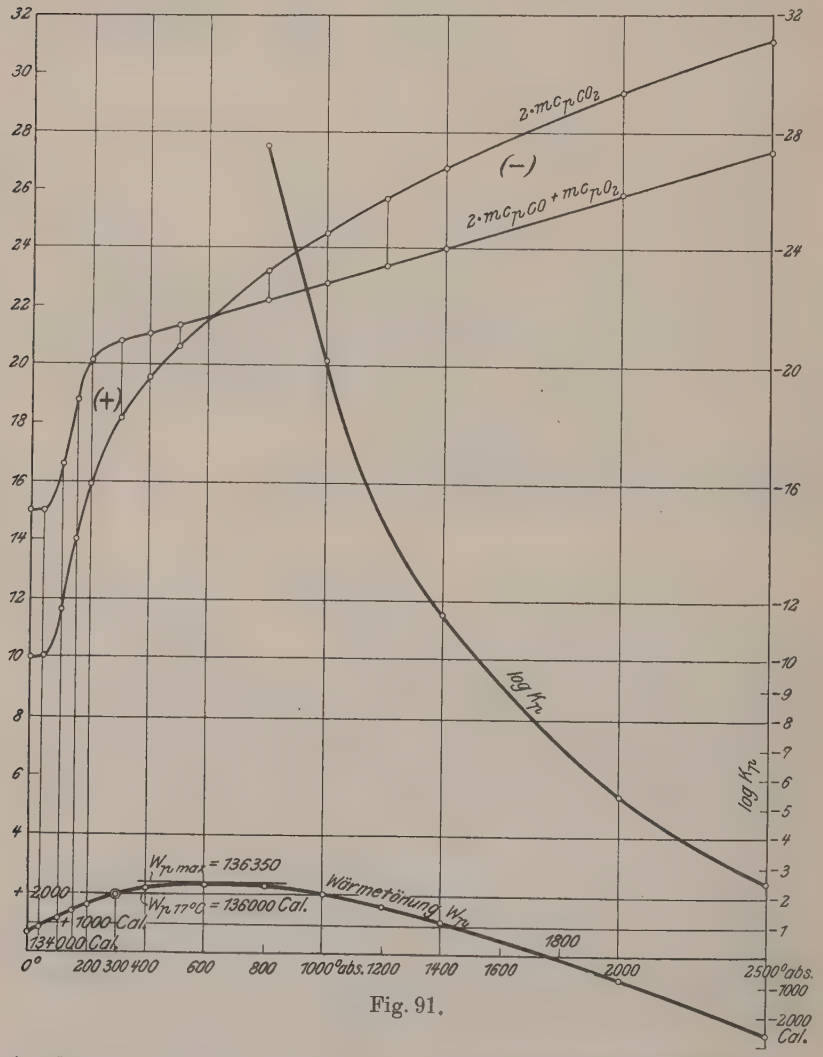


Fig. 91.

mit der wir rechnen, ist positiv. Die Gleichgewichtskonstante K_p ausgedrückt in den Partialdrücken CO, O_2 und CO_2 ist nach Abschn. 31, Gl. 2

$$K_p = \frac{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}{p^2_{CO_2}}\,, \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

ganz ähnlich wie bei der Wasserdampfdissoziation. Diesen Wert, der ja für eine Reihe von Temperaturen durch chemische Messungen bestimmt wurde, betrachten wir jetzt als unbekannt und berechnen ihn auf Grund der obigen Darlegungen nach Abschn. 40 aus thermischen Größen, nämlich der bekannten Wärmetönung des Kohlenoxyds bei Zimmertemperatur (ca. 17°) und den spezifischen Wärmen. Bei den letzteren müssen wir zwischen $T = 273 + 17 = 290$ und $T = 0$ die Versuchswerte nach Analogie des Wasserstoffs extrapolieren. Wir nehmen an, daß die Molekularwärmen von CO und O_2 untereinander und mit derjenigen von H_2 identisch bleiben[1]), wie bei höheren Temperaturen. Die Molekularwärme der Kohlensäure kann nach Fig. 72, Abschn. 23 graphisch mit ziemlicher Sicherheit extrapoliert werden.

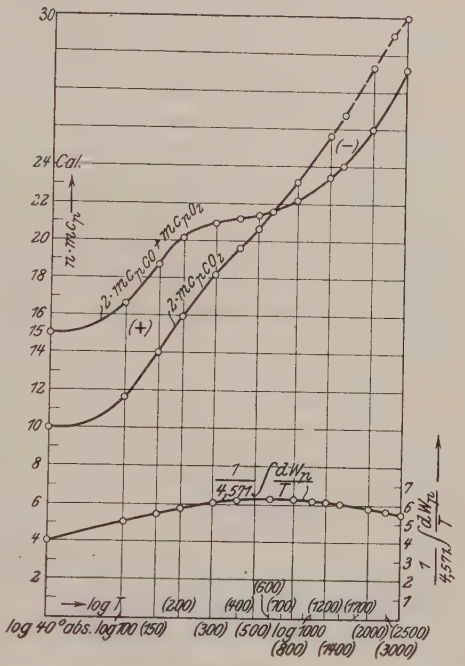


Fig. 92.

Fig. 91 enthält die Unterlagen für die graphische Berechnung der Wärmetönung W_p von $T = 290$ abwärts bis $T = 0$ und aufwärts bis $T = 2500$. W_p erreicht bei rd. $T = 600$ einen Größtwert von 136 350 Cal. gegen 136 000 Cal. bei Zimmertemperatur. Am absoluten Nullpunkt ist noch $W_p = 134\,674$ Cal., bei $T = 2000$ noch 133 236 Cal. Die Änderungen von W_p sind somit verhältnismäßig unbedeutend.

Die Unterlagen zur Berechnung von $\int_0^T \frac{dW_p}{T}$ enthält Fig. 92, in der als Abszissen die Werte $\log T$, als Ordinaten wieder die mit den Molekülzahlen vervielfachten Molekularwärmen aufgetragen sind. Die Flächenstücke von $\log T = 0$[2]) bis $\log T$ sind die Werte $\frac{1}{2{,}303} \int \frac{dW_p}{T}$ und aus diesen ergibt sich durch Division mit $\mathfrak{R}_{cal} = 1{,}985$ der Wert

$$\frac{1}{4{,}571} \int \frac{dW_p}{T}.$$

[1]) Vgl. jedoch Abschn. 7, Schluß.
[2]) In Fig. 92 nicht mehr enthalten.

Die Zahlentafel enthält diese Werte[1]) für eine Reihe von Temperaturen.

Schließlich ist mit den Werten von $\mathfrak{C}$ aus Abschn. 18

$$\Sigma n\,\mathfrak{C} = 2 \cdot 3{,}514 + 2{,}814 - 2 \cdot 3{,}214 = 3{,}414\,.$$

Hiermit sind nun alle Größen bekannt, die nach der Gleichung

$$\log K_p = -\frac{W_p}{4{,}571\,T} + \frac{1}{4{,}571} \cdot \int_T^{} \frac{dW_p}{T} + \Sigma n\,\mathfrak{C} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

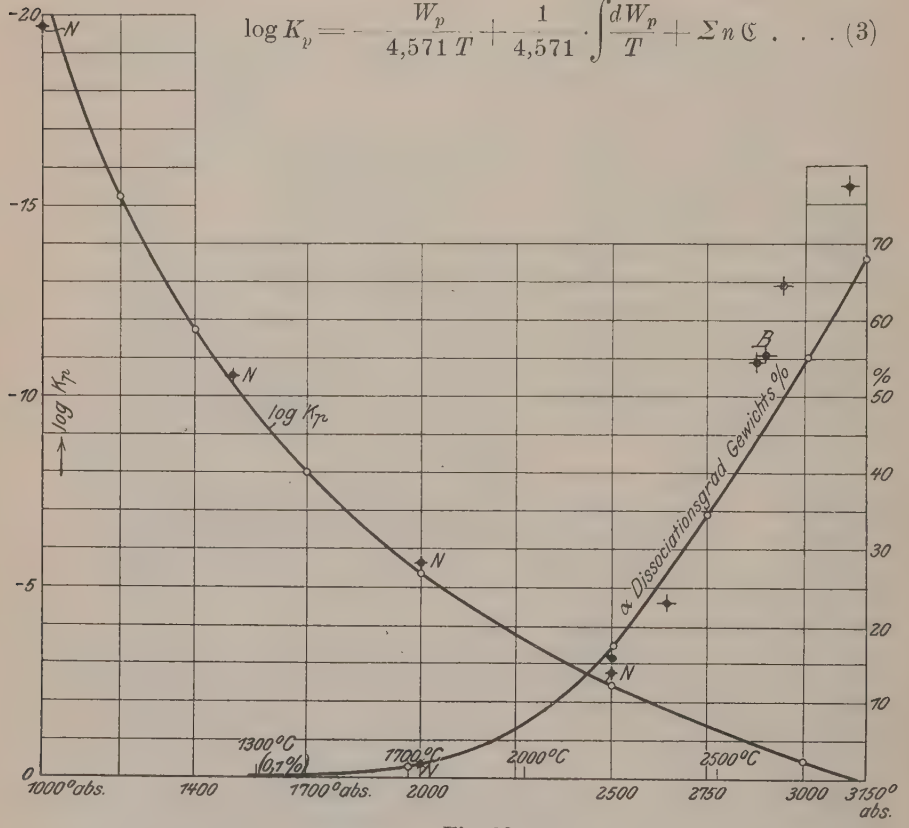


Fig. 93.

zur Berechnung von K_p erforderlich sind. Die tabellarische Zusammenstellung enthält dieselben, sowie die Werte von $\log K_p$ und K_p (für p in kg/qcm).

In Fig. 93 sind die so berechneten Werte von $\log K_p$ als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufgetragen; außerdem eine von Nernst aus Versuchen gewonnene Reihe von Werten (N).

[1]) Nach Abschn. 36 Schluß sind dieselben bis auf eine Konstante identisch mit den Änderungen der Entropie.

Die Werte-Reihen fallen nahe zusammen. In dem Temperaturgebiet, wo die Dissoziation in Betracht kommt, d. h. oberhalb etwa 1500° C, können sie ganz zur Deckung gebracht werden, wenn man die Konstante

$$\Sigma n \mathfrak{C} = 2\,\mathfrak{C}_{CO} + \mathfrak{C}_{O_2} - \mathfrak{C}_{CO_2}$$

die nach Nernst gleich 3,4 ist, auf 3,1 vermindert.

Um nun aus den Werten $\log K_p$ den Dissoziationsgrad α zu berechnen, verfährt man ebenso wie in Abschn. 32. Es wird

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}.$$

Da die Berechnung von α aus dieser Gleichung umständlich ist, so wurden für angenommene Werte von α die Werte $\log K$ ausgerechnet und als Ordinaten zu den Dissoziationsgraden als Abszissen

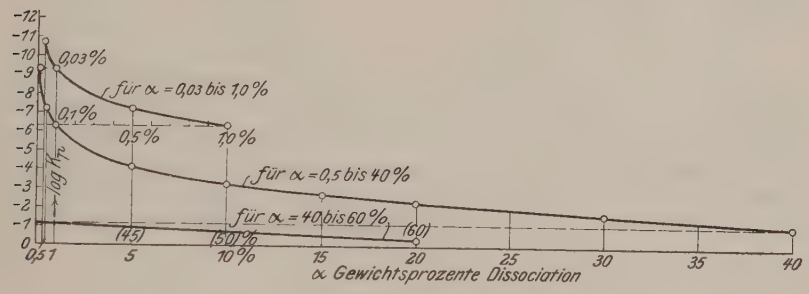


Fig. 94.

aufgetragen, Fig. 94. Aus dieser Figur wurden die Werte von α entnommen, die zu den oben berechneten Werten von $\log K_p$ gehören. In Fig. 93 sind die so ermittelten Dissoziationsgrade als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufgetragen. Die Kurve geht sehr nahe durch die von Nernst angegebenen Werte[1]).

Man erkennt, daß die Dissoziation noch bei $T = 1500°$ abs. $= 1227°$ C, also gewöhnlicher Feuertemperatur, ganz unmerklich ist ($< 0{,}1$ v. H.). Erst bei etwa $T = 2000°$ abs. $= 1727°$ C wird sie deutlicher (2,1 v. H.). Von da ab wächst sie rasch und erreicht bei 2000° C schon 7 v. H. Bei 2680° C ist die Hälfte des Gewichtes dissoziiert.

[1]) Die in Fig. 93 noch nachträglich eingetragenen Versuchspunkte oberhalb 2500°, an einer Stelle mit B bezeichnet, sind der Arbeit von N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie 1912, S. 513. „Die Dissoziation und die spez. Wärme von Wasserdampf und Kohlensäure bei sehr hohen Temperaturen nach Explosions-Versuchen" entnommen, bzw. aus den dortigen Zahlen auf atmosphärischen Druck umgerechnet.

Kohlensäure-Gleichgewicht. $2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2$.

T abs. Temp.	t °C	Wärmetönung W_p Cal. für 2 Mol	$\frac{1}{4{,}571}\int_T^{\cdot} \frac{dW_p}{T}$	$\log K_p$ (für at)	Dissoz.-Grad α v. H. Gew.	Max. Arbeit $\mathfrak{A}$	$\mathfrak{A}/W_p$
40	— 233	134874	4,035				
100	— 173	135180	5,06				
200	— 73	135660	5,77	— 139		127200	0,94
400	+ 127	136200	6,22	— 64,9		118600	0,87
500	227	136310	6,28				
700	427		6,28				
900	627	136161	6,22				
1000	727	136026	6,19	— 20,20		92400	0,68
1200	927	135626	6,12	— 15,17		83100	
1400	1127	135126	6,03	— 11,66	< 0,1	74600	
1700	1427			— 7,99	0,23	62100	
2000	1727	133236	5,80	— 5,34	2,1	48800	0,366
2500	2227	131386	5,64	— 2,45	16,95	28000	
2750	2477			— 1,39	34,7	17490	
3000	2727	129000	5,52	— 0,49	55,1	6720	0,052

Es ist sehr bemerkenswert, daß diese Rechnungsergebnisse, die durch direkte chemische Messungen, soweit diese reichen, vollständig bestätigt werden, auf rein thermodynamischem Wege, lediglich aus den spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe und der Wärmetönung der Reaktion bei einer einzigen Temperatur gewonnen wurden. Daraus erhellt die weittragende Bedeutung des Nernstschen Wärmetheorems, auf das sich die Rechnung gründet.

42. Dissoziation des Wasserdampfs.

Diese Reaktion kann in genau entsprechender Weise behandelt werden, wie die des vorangehenden Beispiels. Die Reaktionsgleichung wurde statt in der Form

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 2\,W_p$$

in der gleichwertigen Form

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = H_2O + W_p$$

zugrunde gelegt. Die Wärmetönung ist hier für Wasserdampf, nicht für flüssiges Wasser als Endprodukt anzunehmen, wofür bei $T = 273$

$$W_p = 57550 \text{ Cal./Mol}$$

gesetzt wurde.

In Fig. 95 sind die spez. Molekularwärmen für $1^1/_2$ Mol zweiatomige Gase ($+ 1$ Mol $H_2 + \frac{1}{2}$ Mol O_2) aufgetragen, sowie die Molekularwärmen für 1 Mol Wasserdampf; die ersteren nach den bekannten Angaben, die letzteren nach den Werten von Holborn und Henning (Annal. d. Phys. 1907, S. 842). Unterhalb 0^0 wurde die

Kurve sinngemäß extrapoliert mit $m c_n = 5$ als unterer Grenze bei ca. 60^0 abs. Es ist klar, daß dieser Extrapolation etwas recht Will-

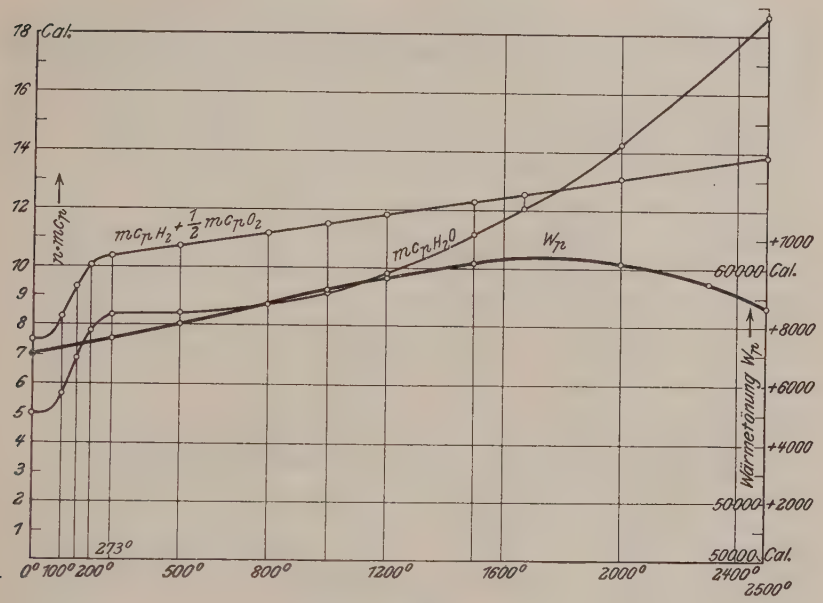


Fig. 95.

kürliches anhaftet; es kommt jedoch für unsere Rechnung in erster Linie darauf an, daß die untere Grenze richtig gewählt ist und diese

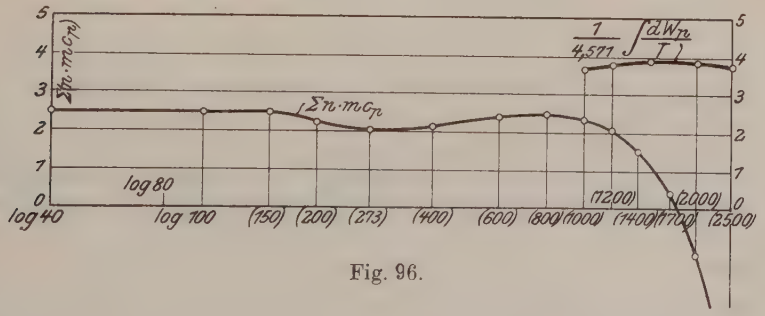


Fig. 96.

rechtfertigt sich, abgesehen von den allgemeinen Gesichtspunkten, durch das Endergebnis der Rechnung.

Die aus den Wärmekurven der Fig. 95 ermittelten Werte der Wärmetönung sind in der untenstehenden Zahlentafel enthalten und in Fig. 95 eingetragen (untere Kurve). Die verhältnismäßige Änderung der Wärmetönung ist auch hier sehr gering.

Zur Ermittlung der Werte $\int_{}^{T} \frac{dW_p}{T}$ diente Fig. 96, in der die Werte $\log T$ als Abszissen und als Ordinaten die zwischen den Wärmekurven der Fig. 95 gelegenen Ordinatenstrecken $\Sigma n (m c_p)$ aufgetragen sind. Die als Flächen zwischen $\ln T = 0$ und $\ln T$ berechneten Werte von $\int dW_p/T$ sind in der Zahlentafel enthalten und in Fig. 96 eingetragen; sie ändern sich zwischen 1000^0 und 2500^0 nur sehr wenig. Die Gleichgewichtskonstante ergab sich nun aus der Gleichung

$$\log K_p' = -\frac{W_p}{4{,}571\,T} + \frac{1}{4{,}571}\int dW_p/T + \mathfrak{C}_{H_2} + \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{C}_{O_2} - \mathfrak{C}_{H_2O},$$

worin nach Nernst gesetzt wurde

$$\mathfrak{C}_{H_2} = 1{,}6\,, \quad \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{C}_{O_2} = 1{,}4\,, \quad \mathfrak{C}_{H_2O} = 3{,}6\,,$$

somit

$$\Sigma n\,\mathfrak{C} = 1{,}6 + 1{,}4 - 3{,}6 = -0{,}6\,.$$

Für die früher benützte Form der Reaktionsgleichung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

ist

$$\log K_p = 2 \cdot \log K_p'\,,$$

weil

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}$$

und

$$K_p' = \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}^2}$$

ist.

In Fig. 97 sind die Werte von K_p aufgetragen, Darüber ist die Kurve für K_p gezeichnet, die sich aus den Versuchen von Nernst und anderen[1]) über den Dissoziationsgrad ergibt. Beide Kurven fallen nahe zusammen. Sie sind in der Ordinatenrichtung äquidistant und decken sich daher vollständig, wenn die untere, berechnete Kurve ein kurzes Stück (0,38) nach oben verschoben wird. Dies wird erreicht, wenn $\Sigma n\,\mathfrak{C}$ um diesen Betrag vermindert wird, also

$$2 \cdot \mathfrak{C}_{H_2} + \mathfrak{C}_{O_2} - 2 \cdot \mathfrak{C}_{H_2O} = -1{,}2 - 0{,}38 = -1{,}58$$

statt $-1{,}2$ gesetzt wird.

Man kann also in Anbetracht des mehr vorläufigen Charakters der Nernstschen Chemischen Konstanten $\mathfrak{C}$ sowie der Extrapolationen für $m c_p$ wohl sagen, daß die hier durchgeführte Berechnung der

[1]) Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 680.

Dissoziationsverhältnisse in bester Übereinstimmung mit den unmittelbaren Versuchen steht[1]).

Der Dissoziationsgrad α selbst kann aus den Werten von K_p ebenso wie bei der Kohlensäurereaktion errechnet werden. Es ist

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}.$$

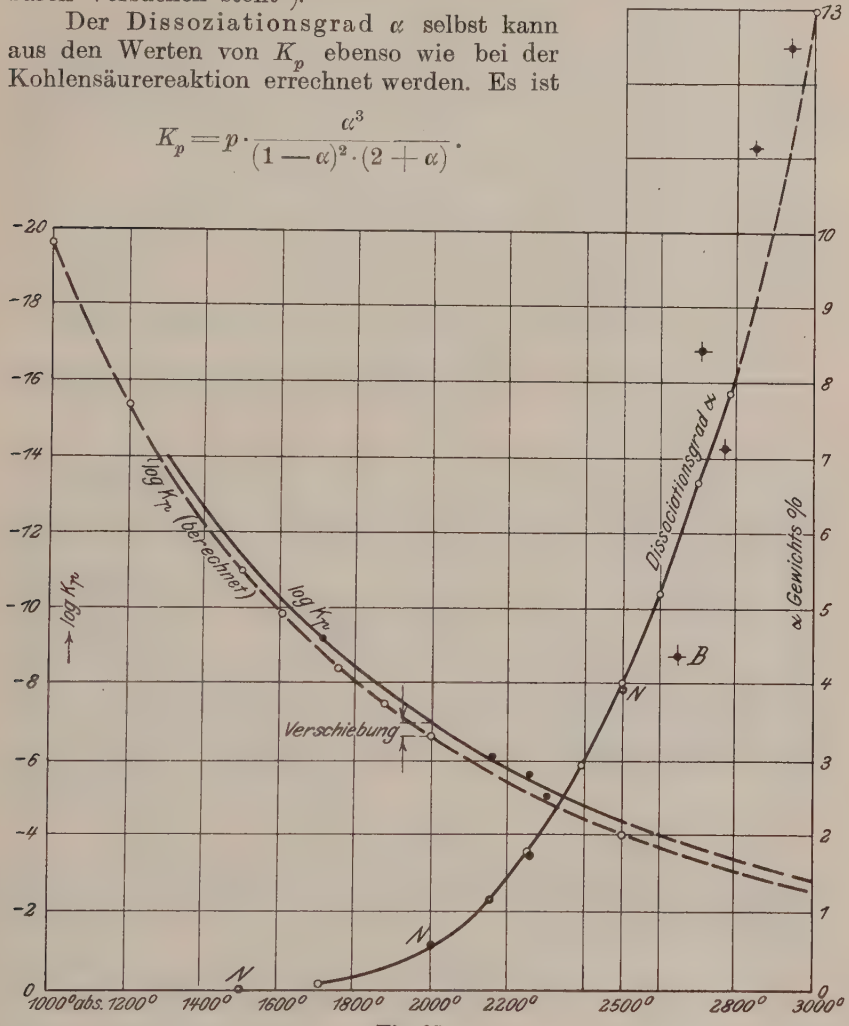


Fig. 97.

Bei der Bestimmung von α wurde $p = 1$ gesetzt, atmosphärischer Druck, und die schon beim vorigen Beispiel verwendete Kurve Fig. 80

[1]) Die zum Teil mit N bezeichneten in Fig. 97 eingetragenen Versuchswerte des Dissoziationsgrades entstammen Versuchen von Nernst und anderen, alle Werte oberhalb 2500° dagegen Versuchen von Bjerrum (im Nernstschen Laboratorium). Sie sind erst nachträglich in Fig. 97 eingetragen worden und schließen sich sehr gut an die berechnete Kurve bis 3000° abs. an.

benützt. In Fig. 97 sind die Dissoziationsgrade für die nach den Versuchen berichtigte K_p-Kurve eingetragen[1]).

Die Dissoziation des Wasserdampfs von atmospärischem Druck wird also erst nachweisbar von etwa $T = 1750$ oder $t = 1477^0$ C an, wo sie rd. 0,14 Gewichtsprozente erreicht. Bei $T = 2500$, $t = 2227^0$ C beträgt sie schon rd. 4 v. H. und bis 2512^0 C steigt sie auf 13 v. H.

Wasserdampf-Gleichgewicht.

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftarrows H_2O,$$

bzw.

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O.$$

Die für die erste Form gültigen Werte sind mit einem Strich bezeichnet, z. B. K_p'.

T	°C	Wärmetönung. W_p' Cal./Mol	$\frac{1}{4{,}571}\int \frac{dW_p'}{T}$	log K_p'	log K_p (für at)	Dissoc. grad α v. H. Gew.	Max Arbeit $\mathfrak{A}$ Cal./2 Mol.	$\mathfrak{A}/W_p$
0	− 273	56 930						
273	0	57 550					} ca.	} ca.
500	+ 227	58 035					} 111 000	} 0,96
1000	727	59 225	+3,682	− 9,85	(− 19,70) − 20,08		91 900	0,78
1200	927	59 663	3,772	− 7,71	(− 15,42) − 15,80		86 900	0,73
1500	1227	60 137	3,860	− 5,50	(− 11,00) − 11,38	(0,03) 0,025	78 000	0,65
1750	1477		3,875	− 4,225	(− 8,45) − 8,83	(0,18) 0,14	70 600	0,59
2000	1727	60 162	3,862	− 3,32	(− 6,64) − 7,02	(0,70) 0,57	64 300	0,54
2300	2027	59 477	3,80	− 2,46	(− 4,92) − 5,30	(2,8) 2,2	55 600	0,47
2500	2227	58 702	3,73	− 2,02	(− 4,04) − 4,42	(5,3) 4,1	50 400	0,43
2700					− 3,72	6,7	45 800	0,40
3000					− 2,90	13	39 800	0,35

Bemerkung. Wegen der geringen Veränderlichkeit von W_p und $\int dW_p/T$ kann in dem Gebiet von etwa 1000^0 bis 3000^0 abs. annähernd gesetzt werden

$$\log K_p = -\frac{2 \cdot 59\,500}{4{,}571\,T} + 2 \cdot 3{,}82 - 1{,}58$$

oder

$$\log K_p = -\frac{26\,000}{T} + 6{,}06$$

und daher mit

$$\mathfrak{A} = -4{,}571\,T \log K_p$$

$$\mathfrak{A} \simeq 119\,000 - 27{,}7\,T.$$

[1]) Vgl. Anmerk. 2 auf voriger Seite.

43. Das Wassergas-Gleichgewicht.

Wird Wasserdampf unter Luftabschluß durch glühende Kohle geleitet, so bildet sich ein Gas, das CO, H_2, CO_2 und H_2O enthält, das sogenannte Wassergas. Eine ähnliche Gasmischung erhält man bei der Verbrennung von Leuchtgas mit Luftmengen, die zur vollständigen Oxydation nicht hinreichen, z. B. im Innenkegel der Bunsenflamme; ebenso, wenn man dem Leuchtgas-Luftgemisch noch Kohlensäure beimengt oder bei der Verbrennung von Methan-Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemengen mit unzureichenden Sauerstoff- oder Luftmengen; überhaupt im allgemeinen bei der Verbrennung mit Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Gasen, vorausgesetzt, daß nicht Sauerstoff im Überschuß über die theoretisch zur vollständigen Oxydation nötige Menge zugeführt wird. Wird nicht reiner Sauerstoff, sondern Luft verwendet, so enthält das Gas auch Stickstoff, der aber eine indifferente Rolle spielt und das „Wassergas" nur verdünnt. Auch das Produkt der mit Luft, Wasserdampf und Kohle betriebenen Kraftgasgeneratoren ist chemisch als „Wassergas" anzusprechen.

Die vier reaktionsfähigen Bestandteile des Wassergases

$$CO,\ H_2,\ CO_2 \text{ und } H_2O$$

beeinflussen sich gegenseitig gemäß der Formel

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

d. h. das Kohlenoxyd sucht sich mit dem Sauerstoff des Wasserdampfes zu Kohlensäure zu oxydieren, wobei sich freier Wasserstoff bildet. Andererseits sucht aber dieser Wasserstoff aus der Kohlensäure Sauerstoff zu binden, wobei diese zu Kohlenoxyd reduziert und der Wasserstoff zu Wasserdampf verbrannt wird. Diese beiden Reaktionen wirken einander entgegen und führen zu einem Gleichgewichtszustand, in dem die vier Gase in einem bestimmten Mengenverhältnis, das von der Temperatur abhängt, in dem Gemisch vertreten sind. Im folgenden wird dieses Gleichgewicht

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

in gleicher Weise wie in den beiden vorangehenden Beispielen untersucht.

Nach Abschn. 33 ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten einer beliebigen Gasreaktion

$$K_p = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \ldots}$$

mit $p_1, p_2 \ldots p_1', p_2'$ als Teildrücken der Einzelgase. Im vorliegenden Fall ist

$$p_1 = p_{CO}, \qquad p_2 = p_{H_2O}$$

$$p_1' = p_{CO_2}, \qquad p_2' = p_{H_2}$$

und die Molekülzahlen sind

$$n_1 = n_2 = n_1' = n_2' = 1.$$

Daher wird

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = K_c = K \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Dividiert man Zähler und Nenner mit p^2, so erhält man statt der absoluten die verhältnismäßigen Teildrücke, die identisch sind mit den Zahlen der räumlichen Zusammensetzung. Der absolute Druck

fällt heraus. Die Gleichgewichtskonstante ändert sich also nicht mit dem Druck (im Gegensatz zu Beispiel 1 und 2). Bei der isothermischen Ausdehnung oder Verdichtung des Gemenges findet somit keine chemische Veränderung statt. Die Gleichgewichtskonstante läßt sich auch ausdrücken

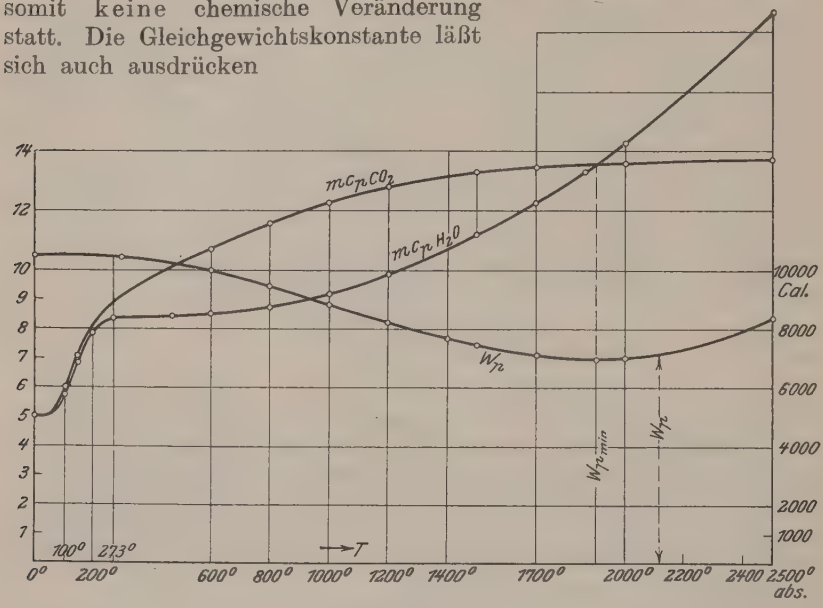


Fig. 98.

$$K_p = \frac{\mathfrak{v}_{CO} \cdot \mathfrak{v}_{H_2O}}{\mathfrak{v}_{CO_2} \cdot \mathfrak{v}_{H_2}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

wenn $\mathfrak{v}_{CO}$ usw. die Raumanteile des CO usw. bedeuten.

Die Wärmetönung der Reaktion Gl. 1, der Verbrennung von CO mit H_2O, ist positiv; es werden

$$W_p = 10420 \text{ Cal./Mol}$$

entwickelt (berechenbar nach Abschn. 21 aus dem Gesetz der Bildungswärmen). Zur Bestimmung der Wärmetönungen bei anderen Temperaturen sind wieder gemäß Abschn. 40 die spez. Molekularwärmen aufzutragen und so zu addieren, daß nach Gl. 1 diejenigen von CO und H_2O positiv, die von CO_2 und H_2 negativ gesetzt werden. Da nun die Molekularwärmen von CO und H_2 oberhalb $T = 273$, wie aus Bd. I, Abschn. 12 bekannt, gleich groß sind, und beide, wie wohl anzunehmen ist, bei sehr tiefen Temperaturen den Wert 5 besitzen (Abschn. 7), so kann man voraussetzen, daß auch zwischen $T = 273$ und jenen tiefen Temperaturen ihre Werte nahe oder vollständig identisch sind[1]). Daher heben sich bei der Summation diese

[1]) Vgl. jedoch Abschn. 7, Schluß.

spezifischen Wärmen heraus und es ist nur nötig, diejenigen von H_2O und CO_2 aufzutragen und aus ihrem Unterschied die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur wie früher (Abschn. 23) zu bestimmen, Fig. 98. Auch bei der Auftragung der spezifischen Wärmen zum Zwecke der Bestimmung von $\int dW_p/T$, Fig. 99, gilt das gleiche. Das Wassergasgleichgewicht ist somit durch die spezifischen Wärmen des Wasserdampfs und der Kohlensäure allein (sowie durch einen Wert der Wärmetönung) vollständig bestimmt.

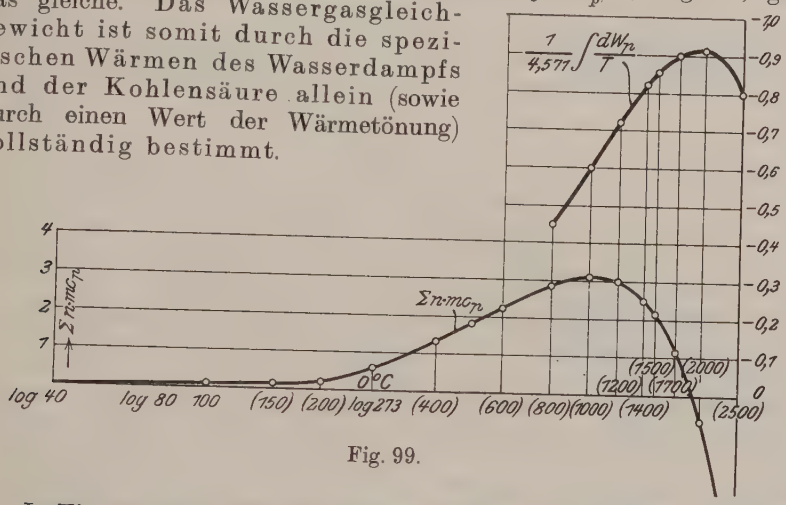


Fig. 99.

In Fig. 98 sind die Wärmetönungen, in Fig. 99 die Werte $\int dW_p/T$ als Ordinaten eingetragen; die Zahlentafel enthält eine Reihe der gleichen Werte. Wieder ist, wie bei den Beispielen 1 und 2

$$\log K_p = -\frac{W_p}{4{,}571\,T} + \frac{1}{4{,}571}\int dW_p/T + \Sigma n\,\mathfrak{C}.$$

Hierin ist

$$\Sigma n\,\mathfrak{C} = \mathfrak{C}_{CO} + \mathfrak{C}_{H_2O} - \mathfrak{C}_{CO_2} - \mathfrak{C}_{H_2},$$

nach Nernst (Abschn. 18)

$$\Sigma n\,\mathfrak{C} = 3{,}5 + 3{,}6 - 3{,}2 - 1{,}6 = +2{,}3.$$

Fig. 100 und die Zahlentafel enthalten die berechneten Werte von $\log K_p$. In Fig. 100 sind auch die über das Gleichgewicht des Wassergases bekannt gewordenen Versuchswerte von $\log K_p$ nach Hahn und Haber eingetragen, denen das weitaus meiste Gewicht beizulegen ist. Die durch diese Versuchspunkte gezogene stetige Kurve verläuft nahe bei der oben berechneten Kurve und mit dieser äquidistant in Richtung der Ordinatenachse.

Ein vollkommener Anschluß der Rechnung an die chemischen Versuchsergebnisse kann daher erzielt werden, wenn man die aus den chemischen Konstanten zusammengesetzte $\Sigma n\,\mathfrak{C}$ um den Abstand 0,045 der beiden Kurven vergrößert, also

$$\Sigma n\,\mathfrak{C} = 2{,}3 + 0{,}045 = 2{,}345$$

setzt anstatt 2,3. Bei dem Genauigkeitsgrad, mit dem die „Che-

mischen Konstanten“ $\mathfrak{C}$ bekannt sind, und der Extrapolation der spe. Wärmen unterhalb 0^0 C ist dies eine sehr geringfügige Ände-

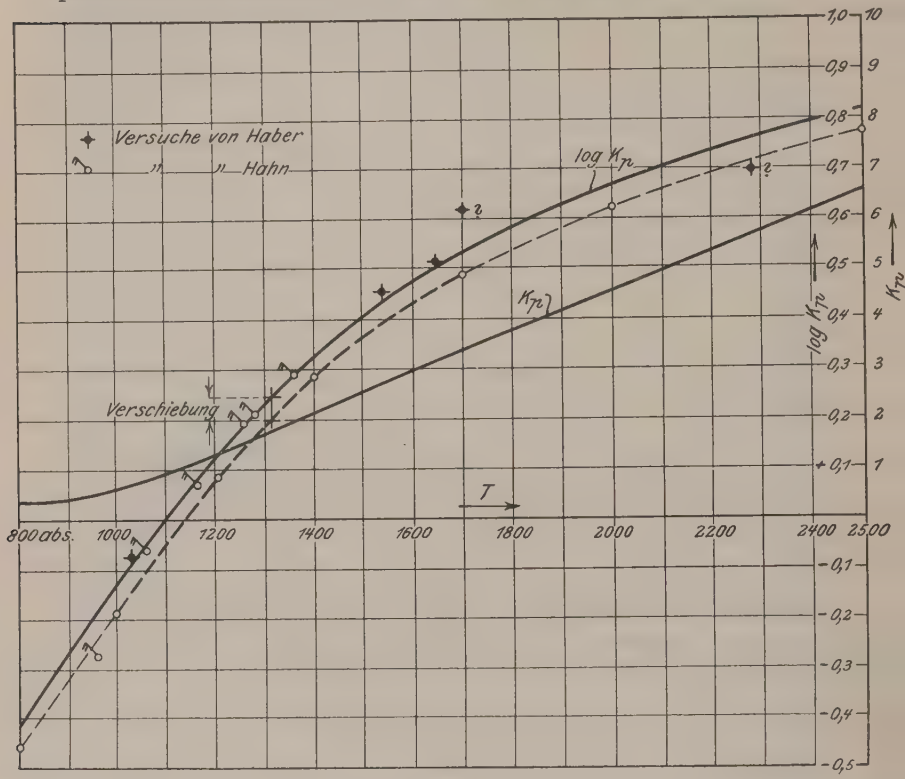


Fig. 100.

rung und die Übereinstimmung von Versuch und Rechnung erscheint überraschend genau.

Wassergasgleichgewicht

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

T	t	W_p Cal./Mol	$1/4{,}571 \int dW/T$	log K_p	K_p
0	— 273	10 480			
290	+ 17	10 420			
600	327	9 936			
800	527	9 416	— 0,452	(— 0,454) — 0,409	0,390
1000	727	8 814	— 0,602	(— 0,231) — 0,186	0,652
1200	927	8 198	— 0,724	(+ 0,085) + 0,130	1,35
1400	1127	7 642	— 0,820	(+ 0,287) 0,332	2,15
1500	1227	7 418	— 0,855	(+ 0,363) 0,408	2,56
1700	1427	7 078	— 0,900	(+ 0,489) 0,534	3,42
2000	1727	6 982	— 0,915	(+ 0,621) 0,666	4,63
2500	2227	8 342	— 0,802	(+ 0,769) 0,814	6,52

Anwendung des II. u. III. Wärmesatzes auf Reaktionen zwischen Gasen und festen (oder flüssigen) Stoffen (Heterogene Reaktionen).

44. Wert der Gleichgewichtskonstanten und der maximalen Arbeit bei heterogenen Reaktionen.

Leitet man gasförmige Kohlensäure durch eine glühende Kohlenschicht, so bildet sich Kohlenoxyd nach der Gleichung

$$C + CO_2 = 2\,CO.$$

Die Kohlensäure wird zu Kohlenoxyd reduziert und fester Kohlenstoff geht in gasförmiges Kohlenoxyd über.

Gerade bei dieser Reaktion kann man nun deutlich beobachten, daß sie im allgemeinen nicht vollständig verläuft. Das gasförmige Endprodukt enthält neben Kohlenoxyd auch Kohlensäure, selbst dann, wenn die Kohle in bedeutendem Überschuß zur Kohlensäure vorhanden war und die letztere ganz langsam durch die Kohle geleitet wird. Der Kohlenoxydbildung durch Zersetzung von Kohlensäure steht eben die Kohlensäurebildung durch Verbrennung der Kohle mit dem freiwerdenden Sauerstoff gegenüber und im „Gleichgewicht" sind CO und CO_2 in einem ganz bestimmten[1]), von der Temperatur abhängigen Mengenverhältnis im Endprodukt vorhanden. Je nach der Temperatur kann dieses allerdings praktisch auch nur aus Kohlensäure oder nur aus Kohlenoxyd bestehen.

Diese Erscheinungen erschöpfen aber den Vorgang noch nicht. Jeder feste oder flüssige Körper entwickelt Dämpfe, deren Druck durch die Temperatur bedingt wird. Daß bei dem obigen Beispiel, der Kohle, dieser Dampfdruck faßt unmeßbar klein ist, ändert nichts an der Tatsache, daß in dem mit der Kohle in Berührung stehenden Gasgemisch nicht nur Kohlenoxyd und Kohlensäure, sondern auch Kohlenstoffdampf enthalten ist. Soll nun ein isothermischer Gleichgewichtszustand bestehen, d. h. die Zusammensetzung und Menge der gasförmigen Bestandteile sich mit der Zeit nicht ändern, wenn die Temperatur konstant erhalten wird, so muß einerseits Gleichgewicht zwischen den drei Gasen CO, CO_2 und C_{gas} bestehen, die untereinander reagieren gemäß

$$C_{gas} + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO; \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

andererseits muß der Kohlenstoffdampf im Gleichgewicht mit seinem festen Körper stehen, d. h. er muß seinen normalen (keinen kleineren) Dampfdruck besitzen. Man kann dies schreiben

$$C_{fest} \rightleftarrows C_{gas} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

[1]) In Wirklichkeit stellt sich allerdings bei heterogenen Reaktionen das Gleichgewicht zwischen der festen und gasförmigen Phase nur sehr langsam ein, weshalb die Endprodukte oft von der Gleichgewichts-Zusammensetzung abweichen.

In gleichen Zeiten bildet sich nach dieser Gleichung ebensoviel Dampf als fester Kohlenstoff durch Sublimation; und in der gasförmigen Phase des Reaktionsgemisches bildet sich nach Gl. 1 ebensoviel Kohlenoxyd, als durch Zerfall von Kohlenoxyd (und Bindung von Kohlenstoff und Sauerstoff) Kohlenstoffdampf und Kohlensäure gebildet wird.

Für das Gleichgewicht zwischen den drei Gasen ist nun nach Abschn. 33, Gl. 2 die Gleichgewichtskonstante, wenn p_C, p_{CO_2} und p_{CO} die Partialdrücke sind,

$$K_p = \frac{p_C \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ferner gilt nach Abschn. 39, Gl. 6 für das Gasgleichgewicht

$$\ln K_p = -\frac{W_{p_{gas}}}{\Re_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\Re_{cal}} \int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} + \Sigma(ni) \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Der normale Dampfdruck (Sublimationsdruck) des Kohlenstoffs ist andererseits nach Abschn. 18, Gl. 7

$$\ln p_C = -\frac{r_C}{\Re_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\Re_{cal}} \int \frac{d\, r_C}{T} + i_C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Gl. 4 und 5 müssen gleichzeitig erfüllt sein.

Setzt man den Wert von K_p aus Gl. 3 in Gl. 4 ein und gleichzeitig

$$\Sigma(ni) = i_C + i_{CO_2} - 2\, i_{CO},$$

so wird aus Gl. 4

$$\ln p_C + \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = -\frac{W_{p_{gas}}}{\Re_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\Re_{cal}} \int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} + i_C + i_{CO_2} - 2\, i_{CO}.$$

Zieht man hiervon Gl. 5 ab, so wird

$$\ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = \frac{-W_{p_{gas}} + r_C}{\Re_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\Re_{cal}} \left(\int \frac{dW_{p_{gas}}}{T} - \int \frac{d\, r_C}{T} \right) + i_{CO_2} - 2\, i_{CO} \quad (6)$$

Außer der Wärmetönung des gasförmigen Kohlenstoffs $W_{p_{gas}}$ und der Verdampfungswärme r_C des festen Kohlenstoffs sind die auf den Kohlenstoff bezüglichen Größen aus der Gleichung verschwunden. Auch diese Werte lassen sich noch eliminieren.

Die Werte der Wärmetönung $W_{p_{gas}}$ und $W_{p_{fest}}$ in den thermochemischen Gleichungen

$$C_{gas} + CO_2 = 2\, CO + W_{p_{gas}}$$

und

$$C_{fest} + CO_2 = 2\, CO + W_{p_{fest}}$$

sind nach Abschn. 22 verbunden durch

$$W_{p_{gas}} = W_{p_{fest}} + \Sigma(n r - n' r').$$

Da bei unserer Reaktion nur der Kohlenstoff in fester Form und nur mit $n = 1$ Mol auftritt, so ist einfach

$$\Sigma n \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_C ,$$

also

$$W_{p\,gas} = W_{p\,fest} + \mathfrak{r}_C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Daher kann man in Gl. 6 setzen

$$- W_{p\,gas} + \mathfrak{r}_C = - W_{p\,fest}$$

und für

$$\int \frac{d W_{p\,gas}}{T} - \int \frac{d \mathfrak{r}_C}{T} = \int \frac{d W_{p\,fest}}{T} .$$

Läßt man den Index „fest“ bei W_p weg, da doch nur die Wärmetönung des festen Kohlenstoffs bekannt ist, so wird aus Gl. 6

$$\ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = - \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal} \cdot T} + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \int \frac{d W_p}{T} + i_{CO_2} - 2\, i_{CO} \; . \quad (8)$$

Diese für unsere heterogene Reaktion gültige Gleichung hat den gleichen Bau wie die für reine Gasreaktionen gültige Gl. 6, Abschn. 39. Die Stoffe, die bei der heterogenen Reaktion im festen (oder flüssigen) Zustand vorkommen, sind aber nur noch vertreten durch ihre Wärmetönung und deren Abhängigkeit von der Temperatur. Setzt man noch

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = K_p' ,$$

so tritt auch äußerlich die Übereinstimmung der Gleichungsformen für gasförmige und heterogene Reaktionen zutage. K_p' kann als Gleichgewichtskonstante der heterogenen Reaktion bezeichnet werden. Sie ist ebenso gebaut wie die Gleichgewichtskonstante reiner Gasreaktionen, enthält aber die Partialdrücke jener Stoffe nicht, die auch im festen oder flüssigen Zustand vertreten sind.

Die Gültigkeit obiger Betrachtungen ist nicht beschränkt auf das oben gewählte Beispiel. Sie gelten, wie leicht zu erkennen, für jede beliebige heterogene Reaktion, bei der die Endprodukte gasförmig sind. Verläuft eine solche Reaktion nach dem Schema

$$\begin{aligned} n_{1\,kond} \cdot A_{1\,kond} + n_{2\,kond} \cdot A_{2\,kond} + \ldots n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \\ = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots + W_p \end{aligned}$$

so gilt

$$K_p' = \frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \ldots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \ldots} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

und nach Gl. 8, wenn darin ln durch log und die Dampfdruckkonstanten i durch $\mathfrak{C}$ ersetzt werden (Abschn. 18)

$$\log K_p' = - \frac{W_p}{4{,}571\, T} + \frac{1}{4{,}571} \int \frac{d W_p}{T} + \Sigma n \mathfrak{C} \quad . \quad . \quad (10)$$

wobei

$$\Sigma n \mathfrak{C} = n_1 \mathfrak{C}_1 + n_2 \mathfrak{C}_2 + \ldots - n_1' \mathfrak{C}_1' - n_2' \mathfrak{C}_2' \ldots \quad (11)$$

Nach Gl. 10 können nun die Gleichgewichtskonstanten K_p' heterogener Reaktionen in genau gleicher Weise wie in Abschn. 40 thermodynamisch berechnet werden, wenn die spezifischen Wärmen aller (auch der festen) Stoffe bis zum absoluten Nullpunkt und außerdem die Wärmetönung der Reaktion bei einer Temperatur bekannt sind.

Die maximale Arbeit kann auf dem gleichen Wege erhalten werden wie in Abschn. 33 für Gasreaktionen und in Abschn. 39 für Reaktionen zwischen kondensierten Körpern. In dem obigen Beispiel

$$C + CO_2 = 2\,CO$$

hat man sich demgemäß ein Reaktionsgefäß zu denken, in dem die Reaktionsteilnehmer in dem Mengenverhältnis des Gleichgewichtszustandes enthalten sind. Da jedoch die Menge des festen Körpers ohne Einfluß auf seinen Dampfdruck ist, so kann man sich vom Kohlenstoff eine beliebige Menge denken, dagegen müssen CO_2 und 2 CO in dem bestimmten, von Temperatur und Druck abhängigen Mengenverhältnis des Gleichgewichtszustandes vertreten sein. Zum Hineinbringen des festen Kohlenstoffs in den Gleichgewichtskasten ist keine Raumarbeit erforderlich. Dagegen müssen CO_2 und CO wie früher mittels halbdurchlässiger Wände hinein- und herausgeschafft werden mit Hilfe eines CO_2-Kompressors und eines CO-Motors. Die Arbeiten dieser Maschinen sind die einzigen, die geleistet werden. Ihre Summe ist die maximale Arbeit $\mathfrak{A}$ der Reaktion und wie in Abschn. 33, Gl. 6

$$\mathfrak{A} = \Re_{cal}\, T \cdot \ln \frac{p^{\nu}}{K_p'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

mit K_p' nach Gl. 9 oben.

45. Die Kohlenoxydbildung.

$$C + CO_2 = 2\,CO.$$

(Beispiel zu Abschn. 44.)

Um nach Gl. 8 Abschn. 44 die Gleichgewichtskonstante berechnen zu können, aus der dann die Zusammensetzung des Gemisches hervorgeht, muß zunächst die Wärmetönung W_p der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wert $\int dW_p/T$ bestimmt werden. Wie in der allgemeinen Beschreibung dieser Verfahren in Abschn. 40 und den dortigen Beispielen trägt man in Fig. 101 die spezifischen Molekularwärmen von festem Kohlenstoff und gasförmiger Kohlensäure, sowie die doppelte Molekularwärme von CO als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen auf; ferner in Fig. 102 die gleichen Werte als Ordinaten zu $\log T$ als Abszissen.

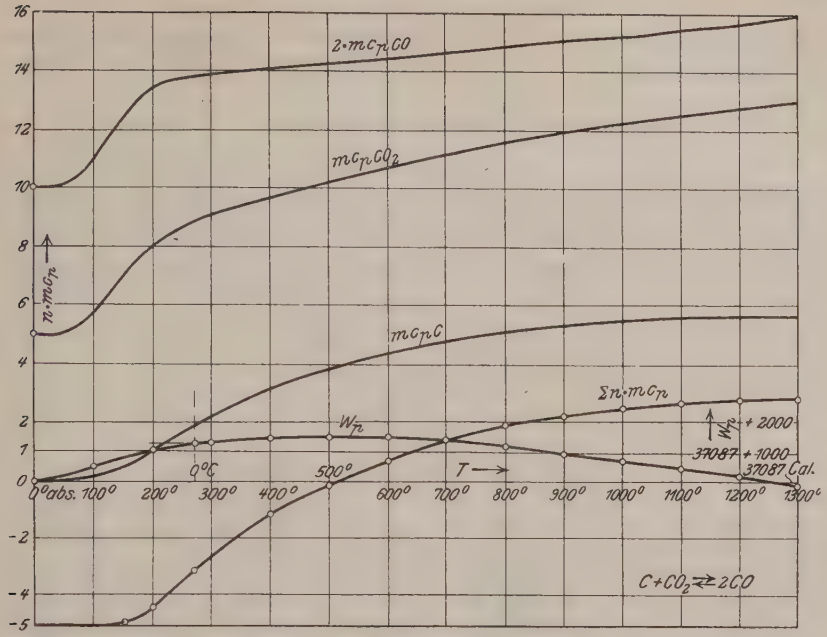


Fig. 101.

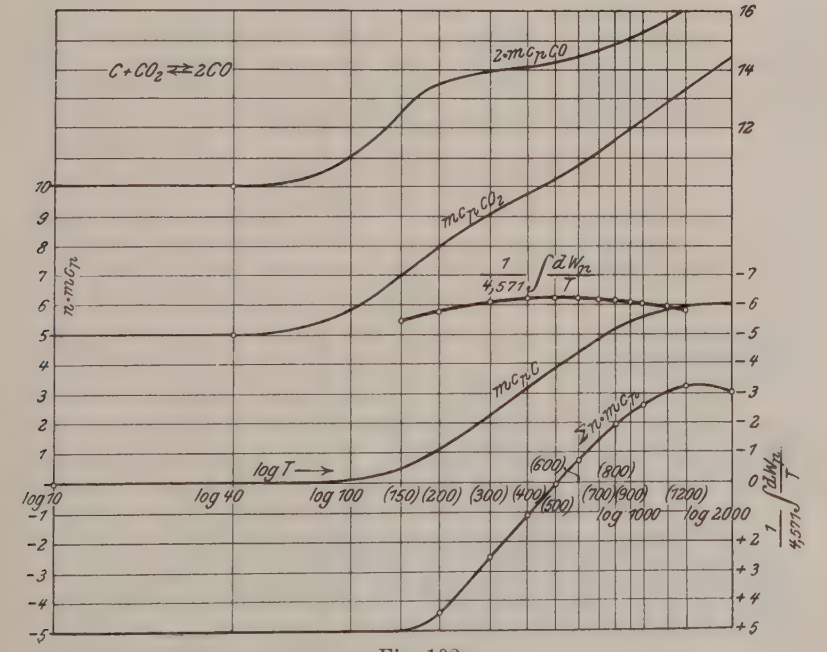


Fig. 102.

Die Flächenstücke in Fig. 101, die unter der resultierenden Kurve $(C) + (CO_2) - (2\,CO)$ liegen, sind die Änderungen der Wärmetönung in Cal.

Mit dem Wert nach Abschn. 21, Beisp. 2

$$W_p = -38\,360$$

für 290° abs. ergeben sich die in Fig. 102 aufgetragenen, in der Zahlentafel enthaltenen Werte von W_p bei anderen Temperaturen

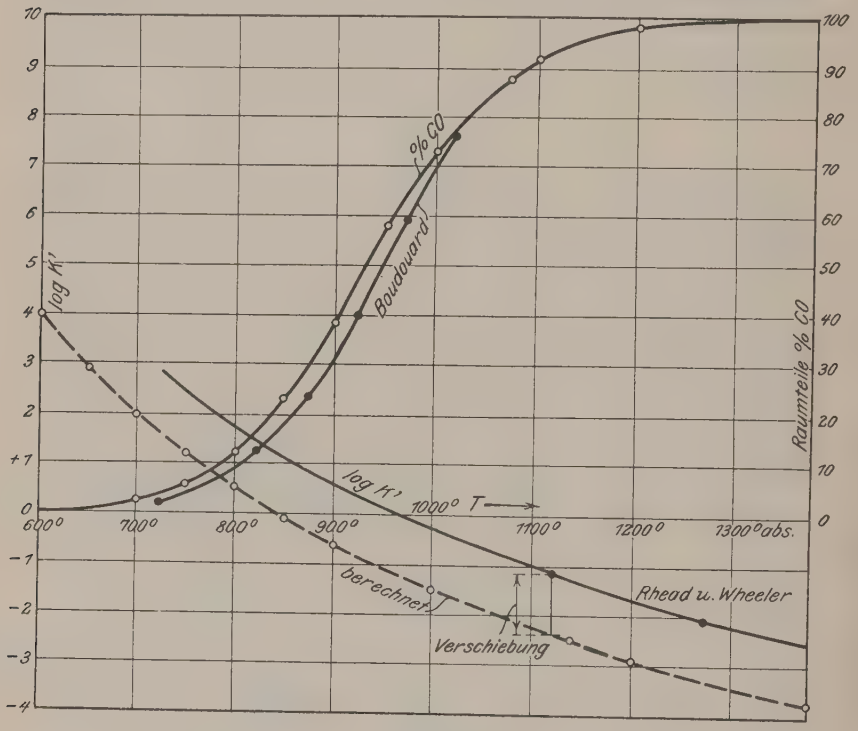


Fig. 103.

Ferner ist nun

$$K_p' = \frac{p_{CO_2}}{p^2_{CO}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

bestimmt aus

$$\log K_p' = -\frac{W_p}{4{,}571\,T} + \frac{1}{4{,}571}\int dW_p/T + \mathfrak{C}_{CO_2} - 2\,\mathfrak{C}_{CO}. \quad (2)$$

Hierin ist mit den Nernstschen Chemischen Konstanten (für kg/qcm) nach Abschn. 18

$$\mathfrak{C}_{CO_2} - 2\,\mathfrak{C}_{CO} = 3{,}214 - 2 \cdot 3{,}514 = -3{,}81.$$

Die Werte $\int dW_p/T$ gehen in der früher beschriebenen Weise (Abschnitt 40) aus Fig. 102 hervor, in der sie auch als Ordinaten eingetragen sind.

Die hiernach berechenbaren Werte von $\log K_p'$ enthält die Zahlentafel, sowie Fig. 103.

In der gleichen Fig. 103 sind auch die Werte $\log K_p'$ nach den Messungen von Boudouard[1]), sowie Rhead u. Wheeler über die volumetrische Zusammensetzung des CO. CO_2-Gemenges aufgetragen. Sie sind aus den Messungen berechnet auf Grund der Beziehung

$$K_p' = \frac{1}{p} \cdot \frac{\mathfrak{v}_{CO_2}}{\mathfrak{v}_{CO}^2} = \frac{1}{p} \cdot \frac{\mathfrak{v}_{CO_2}}{(1 - \mathfrak{v}_{CO_2})^2}, \text{ mit } p = 1, \quad . \; . \quad (3)$$

die sich aus Gl. 1 ergibt, wenn

$$\frac{p_{CO_2}}{p} = \mathfrak{v}_{CO_2}, \quad \frac{p_{CO}}{p} = \mathfrak{v}_{CO}$$

gesetzt wird.

Die beiden Kurven für $\log K_p'$ verlaufen zwischen etwa $T = 900$ und 1300^0 abs. äquidistant nach der Richtung der Ordinatenachse[2]). Die Berechnung läßt sich daher in diesem Gebiet in genaue Übereinstimmung mit den Versuchen bringen, wenn man den Wert der Konstanten

$$\mathfrak{C}_{CO_2} - 2\,\mathfrak{C}_{CO} = -3{,}81 + 1{,}25 = -2{,}56$$

setzt, statt $-3{,}81$ nach Nernst. Hiermit nimmt die berechnete Kurve den stärker ausgezogenen Verlauf.

Mit den Werten $\log K_p'$ ist die Zusammensetzung des Gases nach Gl. 3 berechnet, aus der für $p = 1$ folgt

$$\mathfrak{v}_{CO_2}^2 - \mathfrak{v}_{CO_2} \cdot \left(2 + \frac{1}{K_p'}\right) = -1,$$

also

$$\mathfrak{v}_{CO_2} = +\frac{1}{2}\left(2 + \frac{1}{K_p'}\right) - \sqrt{-1 + \frac{1}{4} \cdot \left(2 + \frac{1}{K_p'}\right)^2}.$$

In Fig. 103 sind die Werte $\mathfrak{v}_{CO} = 1 - \mathfrak{v}_{CO_2}$ als Ordinaten eingetragen; die daneben verlaufende Kurve sind die Versuche Boudouards.

Die Reaktion, d. h. merkbare Bildung von CO, beginnt nach Boudouard zwischen 400^0 und 450^0 C, nach der Berechnung (mit dem korrigierten $\Sigma n\,\mathfrak{C}$) schon bei etwa 400^0; fast vollständig ist die Zersetzung der Kohlensäure bei 1000^0 C, wo das Gemisch nur noch

---

[1]) Nach Ferd. Fischer, Kraftgas, S. 61, sind Boudouards Werte:

$t =$ 450 500 550 600 650 700 800 850 900 1000^0 C.

$\mathfrak{v}(CO_2) =$ 0,978 0,946 0,880 0,768 0,602 0,413 0,124 0,059 0,029 0,009.

[2]) Der Unterschied zwischen Versuch und Berechnung ist in diesem Beispiel größer als in allen früheren.

etwa 1 v. H. Kohlensäure enthält; bei 1127° C (1400° abs.) ist Kohlensäure nur in unmerkbaren Spuren vorhanden.

Kohlenoxydbildung.

$$C + CO_2 = 2\,CO - 38\,360;\quad K_p' = \frac{1}{p} \cdot \frac{v_{CO_2}}{v_{CO}^2}$$

T	t	W_p	$\frac{1}{4{,}571}\int dW_p/T$	$\log K_p'$ $(p=1)$	K_p'	$v\,(CO_2)$	$v\,(CO)$
0		— 37 087					
100		— 37 587					
200		— 38 041					
300		— 38 386					
400		— 38 556					
500		— 38 616					
600	327	— 38 586	— 6,23	(+ 4,03) + 5,28	190 500	1,000	
650	377	— 38 541	— 6,21	(+ 2,95) + 4,20	15 850	1,000	
700	427	— 38 478	— 6,18	(+ 2,01) + 3,26	1 820	0,977	0,023
750	477	— 38 398	— 6,16	(+ 1,22) 2,47	295	0,944	0,056
800	527	— 38 303	— 6,14	(+ 0,53) 1,78	60,3	0,879	0,121
850	577	— 38 201	— 6,11	(— 0,09) 1,16	14,5	0,769	0,231
900	627	— 38 093	— 6,08	(— 0,63) 0,62	4,17	0,616	0,384
950				+ 0,10	1,26	0,421	0,579
1000	727	— 37 843	— 6,02	(— 1,55) — 0,30	1/2	0,268	0,732
1100				— 1,00	1/10	0,084	0,916
1200	927	— 37 293	— 5,92	(— 2,93) — 1,68	1/47,9	0,02	0,980
1400	1127	— 36 703	— 5,81	(— 3,88) — 2,63	1/426	0,00	1,000

46. Verbrennungsgleichgewicht und maximale Arbeit des festen (amorphen) Kohlenstoffs.

(Beispiel zu Abschn. 44.)

Gasförmiger Sauerstoff verbrennt mit glühender Kohle zu Kohlensäure nach der Gleichung

$$C + O_2 = CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

unter Entwicklung von $W_p = 97\,640$ Cal auf 1 Mol = 12 kg Kohlenstoff.

Findet die Verbrennung mit reinem Sauerstoff statt, so befindet sich im Gasraum (in der „Gasphase“) nach vollendeter Reaktion Kohlensäure. Nach dem Gleichgewichtsgesetz muß jedoch auch freier Sauerstoff darin enthalten sein, selbst dann, wenn die Verbrennung ohne überschüssigen Sauerstoff (mit der „theoretischen“ Sauerstoffmenge) stattfindet. Im folgenden wird auch dieser höchst geringe Sauerstoffgehalt, der von der Temperatur abhängt, berechnet werden. Die Gleichgewichtskonstante ist

$$K_p' = \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und andererseits ist

$$\log K_p' = -\frac{W_p}{4{,}571\,T} + \frac{1}{4{,}571}\int\frac{dW_p}{T} + \mathfrak{C}_{O_2} - \mathfrak{C}_{CO_2} \quad . \quad (3)$$

Hierin sind nach Nernst die Dampfdruckkonstanten (chemische Konstanten)

$$\mathfrak{C}_{O_2} = 2{,}81, \quad \mathfrak{C}_{CO_2} = 3{,}21 .$$

Die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur geht aus Fig. 72 hervor, in der die Molekularwärmen (mc_p) von C, O_2 und CO_2 als Ordinaten zu den Temperaturen als Abszissen aufge-

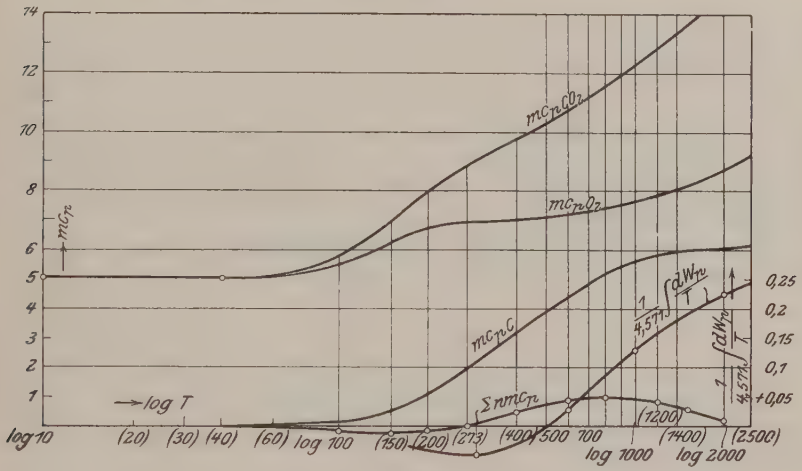


Fig. 104.

tragen sind. Die Änderungen sind sehr gering. In der Gegend von 0^0 C ändert sich W_p gar nicht, unterhalb 0^0 nur äußerst wenig. Die größte Änderung bei etwa 500^0 C beträgt rd. 1 Cal. für 1 Grad. In Fig. 72 sind die Werte der Wärmetönung zwischen — 273 und + 1000^0C eingetragen, in der Zahlentafel bis $T = 2000$ abs. oder 1727^0 C. Bei 2000^0 ist die Wärmetönung um rd. 1 v. H. größer als bei 273^0 abs. Zur Bestimmung von $\int dW_p/T$ dient Fig. 104 mit den Logarithmen von T als Abszissen, den Molekularwärmen als Ordinaten.

Zum Unterschied von den früheren Beispielen verläuft die resultierende Kurve der Molekularwärmen bei tiefen Temperaturen tangential zur Abszissenachse. An der Bestimmung von $\int dW_p/T$ als Fläche unter dieser Kurve nach Abschn. 40 ändert dieser Umstand nichts. Die aus Fig. 104 gewonnenen Werte des Integrals enthält die Zahlentafel, ebenso wie die aus den ermittelten Werten von W_p und $\int dW_p/T$ nach Gl. 3 berechneten Werte von $\log K_p'$.

Man erkennt, daß die Beträge von $\int dW_p/T$ und $\mathfrak{C}$ gegen den Grundwert W_p/T in Gl. 3 völlig zurücktreten. Man kann im vor-

liegenden Falle fast genau setzen

$$\log K_p' = -\frac{W_p}{4{,}571\ T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

oder, da auch W_p sich nur wenig ändert,

$$\log K_p' = -\frac{98\,000}{4{,}571\ T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Für 2000^0 abs. folgt nun z. B.

$$K_p' = \frac{1}{6{,}3 \cdot 10^{10}},$$

eine verschwindend kleine Zahl. Daraus folgt nach Gl. 2, daß der Sauerstoffdruck

$$p_{O_2} = K_p' \cdot p_{CO_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

ein verschwindend kleiner Bruchteil des Kohlensäuredrucks ist; d. h. im Gleichgewicht ist Sauerstoff im Gasraum nur in unmeßbar kleinen Mengen enthalten, solange die Temperatur 2000^0 abs. nicht sehr erheblich übersteigt.

Die maximale Arbeit des Verbrennungsprozesses folgt aus Gl. 12 Abschn. 44 für alle Drücke wegen $\nu = 0$

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{R}_{cal}\, T \cdot \ln \frac{1}{K_p'}$$

$$= 4{,}571\ T \cdot \log \frac{1}{K_p'}.$$

Mit Gl. 4 wird daher

$$\mathfrak{A} = W_p, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

d. h. die maximale Arbeit ist (fast) identisch mit der Wärmetönung.[1]) Wenn es also gelingt, die Verbrennung des festen Kohlenstoffs umkehrbar zu bewirken, so kann man den gesamten Heizwert des Kohlenstoffs als mechanische Nutzarbeit gewinnen und zwar grundsätzlich bei allen Temperaturen, bei 0^0 C so gut wie bei 2000^0.

Diese Erkenntnis zeigt die naturgesetzliche Möglichkeit, die Ausnützung der in der Kohle enthaltenen chemischen Energie noch weit über das Maß unserer heutigen Wärmekraftmaschinen hinaus zu steigern. Ein praktisch gangbarer Weg zu diesem Ziel ist aber bis heute nicht gefunden.

[1]) Dies ist wohl zum ersten Male von Nernst festgestellt worden.

IV. Chemisch-physikalische Zustandsänderungen.

47. Begriff und Wesen der chemisch-physikalischen Zustandsänderungen.

Gasgemische, deren Bestandteile entweder chemisch indifferent sind oder unter den gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen keine oder nur eine verschwindend geringe Neigung zur chemischen Verbindung oder zum Molekülzerfall zeigen, folgen bei Änderungen des Druckes, der Temperatur und des Raumes den Gesetzen der physikalischen Zustandsänderungen der Gase (Bd. I, Abschn. 3 bis 36, Bd. II, 62). So verhält sich z. B. die Luft, deren Bestandteile N_2 und O_2 sich erst bei sehr hohen Temperaturen zu NO verbinden können, bei den gewöhnlichen und tiefen Temperaturen und selbst noch bei üblichen Feuergastemperaturen wesentlich wie die einfachen Gase. Gemische von Luft mit H_2 oder mit anderen brennbaren Gasen (CO, CH_4) verhalten sich ebenso, solange ihre Temperatur unter der Entzündungstemperatur (etwa 550 bis 600°) bleibt. Bei höheren Temperaturen ändert sich infolge der Verbrennung ihre chemische Beschaffenheit und räumliche Zusammensetzung; aber die Gasgesetze können auch auf die neu entstandenen Bestandteile, sowie auf das ganze durch die Verbrennung gebildete Gemisch angewendet werden; selbst der Übergang vom Anfangs- in den Endzustand läßt sich noch mit den gewöhnlichen Gasgesetzen verfolgen, wenn man nur die durch die chemischen Vorgänge entwickelten Wärmemengen wie eine äußere Wärmezufuhr behandelt. So kann man z. B. bei der Bestimmung der Verbrennungstemperaturen und -drücke in Feuerungen und Kraftmaschinen bis zu gewissen Temperaturgrenzen mit den gewöhnlichen Gasgleichungen rechnen, wie es allgemein üblich ist. Ganz anders wird aber die Sachlage, wenn von vornherein ein Gasgemisch vorliegt, dessen Bestandteile sich in einem chemisch reaktionsfähigen Temperatur- und Druckzustand befinden, wie z. B. ein Gemisch aus CO_2, CO und O_2 bei Temperaturen oberhalb 1200° C. Man kann sich ein solches Gemisch hergestellt denken, indem man CO_2 durch äußere Wärmezufuhr erhitzt, wobei ein Teil in CO und O_2 zerfällt (dissoziiert), oder indem man ein Gemisch aus 2 Raumteilen CO und 1 Raumteil O_2 verbrennt, wobei die Verbrennung unvollständig bleibt, trotzdem Sauerstoff in der erforderlichen Menge vorhanden ist. In diesem Falle ist die Zusammensetzung des verbrannten Gemisches (der Dissoziationszustand) durch

den Druck und die Temperatur mitbestimmt, wie in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht (Abschn. 24 bis 46) gezeigt. Wenn nun weiterhin auf ein solches dissoziierendes Gemisch äußere Einflüsse, sei es Entziehung oder Zufuhr von Wärme oder Änderungen des Druckes und Raumes einwirken, so können die gleichzeitigen Änderungen von p, T und v nicht mehr den rein physikalischen Gesetzen folgen, weil gleichzeitig mit den Änderungen der physikalischen Bestimmungsgrößen auch chemische, d. h. molekulare Änderungen vor sich gehen, bis ein neuer chemischer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die molekularen Änderungen verlaufen oft viel langsamer, als die Änderungen von p, v und T. Im folgenden wird immer angenommen, daß in dem neuen Zustand das chemische Gleichgewicht erreicht wird und zwar so, daß in jedem Augenblick der endlichen Änderung ein vollständiger chemischer und physikalischer Gleichgewichtszustand besteht Dann ist die chemisch-physikalische Zustandsänderung umkehrbar. Wie bei den rein physikalischen Zustandsänderungen kann man verschiedene einfache Grundfälle unterscheiden. Man kann z. B. ein dissoziierendes Gemisch bei gleichbleibendem Druck p erwärmen oder abkühlen. Man kann die gleichen Maßnahmen bei gleichbleibendem Raum vornehmen. Man kann das Gemisch bei gleichbleibender Temperatur (isothermisch) verdichten oder sich ausdehnen lassen; man kann es im wärmedichten Gefäß (adiabatisch) verdichten oder verdünnen. Man kann bei der Zustandsänderung die chemische Zusammensetzung (den Dissoziationsgrad α) unverändert halten und nur p, T und v ändern. Man kann schließlich eine ganz allgemeine Zustandsänderung vornehmen, bei der sich sowohl p, v und T, als auch die Zusammensetzung ändern und gleichzeitig Wärme von außen zu- oder abgeleitet wird. Bevor diese Aufgaben gelöst werden, müssen im nächsten Abschnitt die früher aufgestellten chemischen Gleichgewichtsbedingungen (Abschn. 24 bis 46) zusammenfassend behandelt werden.

48. Die Bedingungen des Verbrennungs- und Dissoziationsgleichgewichts.

In einem Gemisch aus chemisch reagierenden Stoffen sind im chemischen Gleichgewicht sowohl die Ausgangsstoffe als die Endstoffe in ganz bestimmten Mengenverhältnissen vorhanden. Man kann die Einzelmengen in verschiedener Weise bestimmt denken, entweder durch die Angabe der Raumteile $\mathfrak{v}_1$, $\mathfrak{v}_2$, $\mathfrak{v}_3 \ldots \mathfrak{v}_1'$, $\mathfrak{v}_2' \ldots$, oder durch die Konzentrationen c_1, c_2, $c_3 \ldots c_1'$, $c_2' \ldots$ (Abschn. 31) oder durch die Teildrucke p_1, p_2, $p_3 \ldots p_1'$, $p_2' \ldots$ Je nachdem hat die chemische Gleichgewichtsbedingung eine verschiedene Form. Im letzten Falle gilt

$$\frac{p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot p_3^{n_3} \cdot \ldots}{p_1'^{n_1'} \cdot p_2'^{n_2'} \cdot p_3'^{n_3'} \cdot \ldots} = K_p, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

worin K_p, die Gleichgewichtskonstante, für jede Temperatur einen bestimmten unveränderlichen Wert hat. Es ist also

$$K_p = f(T) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Die Exponenten n_1, n_2 usw. in Gl. 1 sind die Molekülzahlen, mit denen sich die jeweilige chemische Reaktion abspielt gemäß dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots \quad \ldots (3)$$

In den Fällen des Wasserdampfgleichgewichts

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

und des Kohlensäuregleichgewichts

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

ist demgemäß

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 1, \quad n_1' = 2, \quad n_2' = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

und es bedeuten z. B. A_1 das CO (bzw. dessen Molekulargewicht), A_2 den Sauerstoff, A_1' die Kohlensäure.

Dividiert man in Gl. 1 jeden Faktor im Zähler und Nenner mit der jeweiligen Potenz des Gesamtdrucks p, so erhält man wegen

$$p_1/p = \mathfrak{v}_1, \quad p_2/p = \mathfrak{v}_2, \quad \ldots \quad p_1'/p = \mathfrak{v}_1' \ldots$$

die Gleichgewichtsbedingung in der Form

$$\frac{\mathfrak{v}_1^{n_1} \cdot \mathfrak{v}_2^{n_2} \cdot \mathfrak{v}_3^{n_3}}{\mathfrak{v}_1'^{n_1'} \cdot \mathfrak{v}_2'^{n_2'} \cdot \ldots} \cdot p^{\nu} = K_p \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

mit

$$\nu = n_1 + n_2 + \ldots - n_1' - n_2' - \ldots \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

Für die Reaktionen Gl. 4 und 5 ist z. B.

$$n_1 + n_2 + \ldots - n_1' \ldots = 2 + 1 - 2 = 1,$$

also

$$\frac{\mathfrak{v}_1^{2} \cdot \mathfrak{v}_2}{\mathfrak{v}_1'^{2}} \cdot p = K_p \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

Mit den Konzentrationen wird schließlich wegen

$$c_1 = \frac{p_1}{848\,T} \text{ usw.}$$

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \cdot \ldots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot \ldots} = K_c, \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

worin

$$K_c = \frac{K_p}{(848\,T)^{\nu}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

K_c ist also, wie K_p, eine reine Funktion von T.

Man kann jede der Gleichungen, Gl. 1, Gl. 7 oder Gl. 10 verwenden. Notwendig ist jedoch für die weitere Anwendung, daß man die Zahl der veränderlichen Größen $p_1, p_2, \ldots, p_1' \ldots$ oder $\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \ldots,$

$\mathfrak{v}_1', \ldots$ oder $c_1, c_2, \ldots, c_1', \ldots$, die untereinander durch die stöchiometrischen Verhältnisse der vorliegenden Reaktion verbunden sind, auf eine möglichst geringe Zahl zurückführt. Handelt es sich um einen einfachen Dissoziationsvorgang wie Gl. 4 oder 5, so führt man den Dissoziationsgrad α ein, der angibt, wie viele Bruchteile des gesamten Gemengegewichtes dissoziiert sind.

In 1 kg dissoziierendem Wasserdampf wären z. B. α kg Knallgasgemisch, $1 - \alpha$ kg Wasserdampf, in 1 kg dissoziierender Kohlensäure α kg Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisch und $1 - \alpha$ kg reine Kohlensäure vorhanden.

Die Raumverhältnisse $\mathfrak{v}_1, \mathfrak{v}_2, \ldots$ lassen sich durch α wie folgt ausdrücken. Liegt ursprünglich z. B. 1 cbm undissoziierte CO_2 vor, so nimmt nach Dissoziation von α Bruchteilen dieser Masse der Kohlensäurerest nach $1 - \alpha$ cbm ein. Der Raum des entstehenden Kohlenoxyds ist ebenso groß, wie der Raum der Kohlensäure, aus der es entstanden ist, also $\alpha \cdot 1$ cbm, und der Raum des Sauerstoffs ist halb so groß, also $\frac{1}{2}\alpha$ cbm (vgl. Gl. 5). Der Gesamtraum, den das Gemisch beim Dissoziationsgrad α einnimmt, ist also

$$1 - \alpha + \alpha + \tfrac{1}{2}\alpha = 1 + \tfrac{1}{2}\alpha \text{ cbm}.$$

Daher sind die Raumteile einzeln

$$\mathfrak{v}_1 = \mathfrak{v}_{CO} = \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}, \quad \mathfrak{v}_2 = \mathfrak{v}_{O_2} = \frac{\alpha\, 2}{1 + \frac{1}{2}\alpha}, \quad \mathfrak{v}_1' = \mathfrak{v}_{CO_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha}.$$

Hiermit geht Gl. 9 über in

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \cdot p = K_p \quad \ldots\ldots (12)$$

Allgemein kann man setzen

$$p^{\nu} \cdot \varphi(\alpha) = K_p = f(T) \ldots\ldots\ldots (12\,a)$$

womit ausgedrückt ist, daß die drei Größen T, p und α sich gegenseitig bestimmen und in welcher Weise.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p von der Temperatur wird durch die van 't Hoffsche Gleichung

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} \quad \ldots\ldots\ldots (13)$$

bestimmt. Das Integral dieser Gleichung lautet nach Abschn. 39, Gl. 6

$$\ln K_{pT} - \ln K_{pT_0} = \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \left(\frac{W_{pT_0}}{T_0} - \frac{W_{pT}}{T} \right) + \frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \int_{T_0}^{T} \frac{dW_p}{T} \quad (14)$$

Ist also für irgendeine Temperatur T der Wert von K_p bestimmt, so läßt sich K_p für jede andere Temperatur aus Gl. 14 errechnen, wenn man die Wärmetönung W_p und deren Abhängigkeit von der Temperatur kennt (Abschn. 23, 40 bis 44).

In engeren Grenzen der Temperatur kann man W_p als unveränderlich annehmen; dann wird das Integral in Gl. 14 zu Null und man erhält

$$\ln K_{pT} = \ln K_{pT_0} + \frac{W_p}{\Re_{mol}} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14a)$$

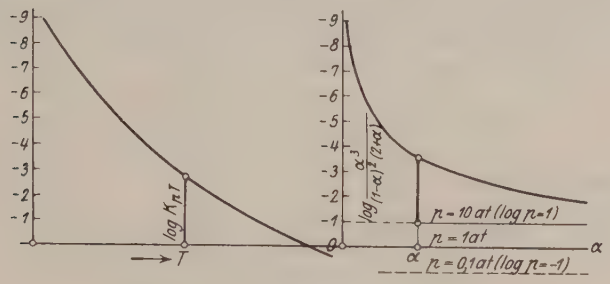


Fig. 105.

K_{pT} kann auch rein graphisch gegeben sein, wie in den Figuren 93 und 97.

Der zu einem beliebigen Druck p und der Temperatur T gehörige Dissoziationsgrad α läßt sich nach Gl. 15 bestimmen, sobald $\ln K_p$ in Funktion der Temperatur gegeben ist. Man trägt die Werte log $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$ als Ordinaten zu α als Abszissen auf (vgl. Fig. 105) und zieht eine Parallele im Abstand log p zur Abszissenachse. Dann entnimmt man dem graphischen Bild (Fig. 105) der Werte log K_p (für CO_2 Fig. 111) den zu der Temperatur T gehörigen Wert von log K_p und sucht auf der Kurve der Werte log $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$ mit dem Zirkel den Punkt, dessen Ordinate gemessen bis zu den Parallelen im Abstand log p gleich log K_p ist. Die zu diesem

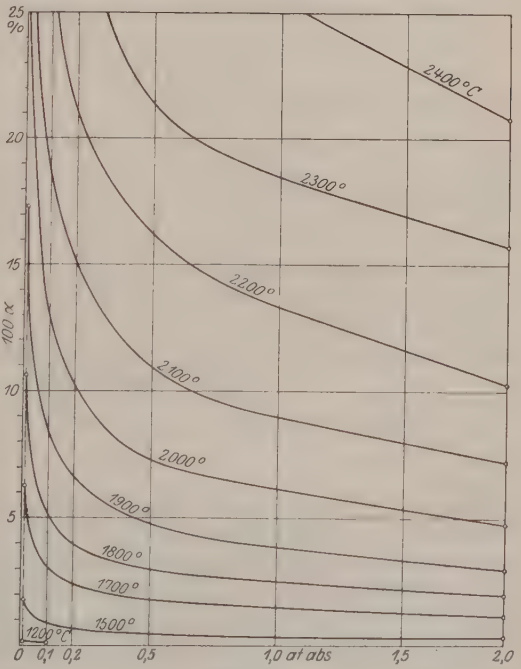


Fig. 106.

Punkt gehörige Abszisse ist der gesuchte Dissoziationsgrad. In dieser Weise ist Fig. 106 für CO_2 gezeichnet; sie stellt eine Tafel des Dissoziationszustandes der Kohlensäure dar. Die einzelnen Isothermen folgen dem Gesetz der Gl. 12 für $K_p = \text{konst.}$ (Dissoziations-Isothermen).

Die gleichzeitigen Änderungen von p, T, α bei beliebiger unbeschränkt kleiner Zustandsänderung ergeben sich für Reaktionen wie Gl. 4 und 5 durch Differentiation von Gl. 12 in Verbindung mit Gl. 13. Aus Gl. 12 folgt zunächst

$$\ln K_p = \ln p + \ln \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \quad \ldots . \quad (15)$$

Differentiation ergibt

$$\begin{aligned} d\ln K_p &= d\ln p + d\ln \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \\ &= \frac{dp}{p} + \frac{6}{\alpha (1-\alpha)(2+\alpha)} d\alpha . \end{aligned}$$

Mit dem Wert von $d\ln K_p$ aus Gl. 13 wird hieraus

$$\frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal}} \frac{dT}{T^2} = \frac{6}{\alpha (1-\alpha)(2+\alpha)} \cdot d\alpha + \frac{dp}{p} \quad \ldots . \quad (16)$$

Für beliebige Reaktionen wird nach Gl. 12a

$$\ln K_p = \nu \cdot \ln p + \ln \varphi(\alpha)$$

also durch Differentiation

$$d\ln K_p = \nu \cdot \frac{dp}{p} + d\ln \varphi(\alpha)$$

und mit Gl. 13

$$\frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal} T^2} dT = \nu \cdot \frac{dp}{p} + d\ln \varphi(\alpha) \quad \ldots . \quad (17)$$

49. Die allgemeine Zustandsgleichung (Gasgleichung) dissoziierender Gemische.

Die allgemeine Zustandsgleichung der Gase (für 1 kg Gas)

$$p \cdot v = RT \quad \ldots . \quad (1)$$

gilt auch für dissoziierende Gemische, sofern nur die einzelnen Bestandteile dem Gasgesetz folgen. Da jedoch der Wert der Gaskonstanten R von Gasmischungen außer von der chemischen Natur der Bestandteile auch von den verhältnismäßigen Mengen abhängt, in denen sie in der Mischung enthalten sind (Bd. I, Abschn. 7), und da diese Mengen sich mit dem Dissoziationsgrad ändern, so ist auch der Wert von R nicht mehr konstant, sondern abhängig vom Dis-

soziationsgrad. Allgemein gilt für Gasmischungen

$$R = \frac{848}{m} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

mit m als mittlerem Molekulargewicht der Mischung. Der Wert von m ist also in seiner Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad und von den Molekulargewichten der Bestandteile zu ermitteln. Erfolgt die Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

also z. B. für Wasserdampf gemäß

$$2 H_2 + O_2 = 2 H_2 O,$$

und sind die Molekulargewichte nacheinander $m_1, m_2, \ldots, m_1', m_2' \ldots$, so ist

$$n_1 m_1 + n_2 m_2 + \ldots = n_1' m_1' + n_2' m_2' + \ldots \quad \ldots \quad (4)$$

In 1 kg des dissoziierenden Gemisches sind α kg der in Gl. 3 und 4 linksstehenden und $1 - \alpha$ kg der rechtsstehenden Stoffe enthalten. Das mittlere Molekulargewicht der α kg (Mischung aus n_1 Molekülen der Gattung A_1 und n_2 Molekulen der Gattung A_2) ist

$$m_\alpha = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \ldots}{n_1 + n_2 + \ldots}, \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

das mittlere Molekulargewicht der rechtsstehenden Stoffe

$$m_{1-\alpha} = \frac{n_1' m_1' + n_2' m_2' + \ldots}{n_1' + n_2' + \ldots}. \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

Das mittlere Molekulargewicht m der Mischung aus den α kg und den $1 - \alpha$ kg ist dadurch bestimmt, daß m kg dieser Mischung bei 0^0 760 mm einen Raum von 22,4 cbm (1 Mol) einnehmen müssen. Den gleichen Raum nimmt 1 Mol $= m_\alpha$ kg der α kg und 1 Mol $= m_{1-\alpha}$ kg der $1 - \alpha$ kg ein. Daher ist der Raum der α kg gleich $\alpha \cdot 22{,}4/m_\alpha$, der Raum der $1 - \alpha$ kg gleich $(1 - \alpha)\, 22{,}4/m_{1-\alpha}$ cbm. Somit gilt

$$\frac{\alpha \cdot 22{,}4}{m_\alpha} + \frac{(1-\alpha)\, 22{,}4}{m_{1-\alpha}} = \frac{22{,}4}{m},$$

also

$$\frac{1}{m} = \frac{\alpha}{m_\alpha} + \frac{1-\alpha}{m_{1-\alpha}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

oder

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{1-\alpha}} \cdot \left(\alpha \cdot \frac{m_{1-\alpha}}{m_\alpha} + 1 - \alpha \right)$$

$$= \frac{1}{m_{1-\alpha}} \cdot \left[1 + \alpha \cdot \left(\frac{m_{1-\alpha}}{m_\alpha} - 1 \right) \right].$$

Nun ist nach Gl. 5 und 6 in Verbindung mit Gl. 4

$$\frac{m_{1-\alpha}}{m_\alpha} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_1' + n_2' + \dots}$$

also

$$\frac{m_{1-\alpha}}{m_\alpha} - 1 = \frac{n_1 + n_2 + \dots - n_1' - n_2' - \dots}{n_1' + n_2' + \dots} = \frac{\nu}{n_1' + n_2' + \dots}.$$

Somit wird

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{1-\alpha}} \cdot \left[1 + \alpha \frac{\nu}{n_1' + n_2' + \dots}\right] \quad \dots \quad (8)$$

Mit der Abkürzung

$$\mathfrak{n} = \frac{\nu}{n_1' + n_2' + \dots}$$

folgt daher

$$R = \frac{848}{m_{1-\alpha}}(1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha) \quad \dots \quad (9)$$

und mit Gl. 1 die allgemeine Zustandsgleichung für 1 kg des dissoziierenden Gemisches

$$p \cdot v = \frac{848}{m_{1-\alpha}}(1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha)\, T. \quad \dots \quad (10)$$

Für dissoziierenden Wasserdampf und Kohlensäure ist darin

$$\mathfrak{n} = \frac{2 + 1 - 2}{2} = \frac{1}{2}$$

$$m_{1-\alpha} = m_{H_2O} = 18, \quad \text{bzw.} \quad = m_{CO_2} = 44,$$

somit

$$p \cdot v = \frac{848}{m_{1-\alpha}} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) T \quad \dots \quad (10a)$$

Da sich α gleichzeitig mit p und T, und bei isothermischer Zustandsänderung mit p allein ändert, so folgt die isothermische p, v Kurve dissoziierender Gemische nicht, wie bei chemisch indifferenten Gasgemischen, der gleichseitigen Hyperbel. Jedoch gilt Gl. 10a ebenso wie Gl. 12 vor. Abschn. nur für Reaktionen nach dem Schema

$$2\,A_1 + A_2 = 2\,A_1'.$$

Für Reaktionen ohne Änderung der Molekülzahl, wie z. B. die Wassergasreaktion

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

wird $\nu = 0$ und somit nach Gl. 10

$$p\,v = \frac{848}{m_{1-\alpha}} T \quad \dots \quad (10b)$$

Die Zustandsgleichung ist hier identisch mit der allgemeinen Zustandsgleichung der Gasmischungen und zwar wird mit $m_{1-\alpha} = \frac{44 + 2}{1 + 1} = 23$

$$p\,v = \frac{848}{23} T. \quad \dots \quad (10c)$$

50. Die Wärmegleichung und die Entropieänderung dissoziierender Gemische.

Die bei einer beliebigen unbeschränkt kleinen Zustandsänderung eines einfachen Gases oder eines chemisch indifferenten Gasgemisches zuzuführende Wärmemenge ist nach Bd. I, Abschn. 94 und 95

$$dQ = dU + A\,p\,dv,$$

oder

$$dQ = dJ - A\,v\,dp,$$

wenn U und J die innere, physikalische Energie, bzw. den physikalischen Wärmeinhalt bei konstantem Druck bezeichnen.

Es handelt sich jetzt um die Aufstellung der entsprechenden Beziehungen für dissoziierende Gasgemische. Den bestehenden Unterschied erkennt man am besten, wenn man zunächst von dem einfachen Fall einer Zustandsänderung bei unveränderlichem Raum ausgeht, also mit $v = \text{konst.}$, $dv = 0$. Führt man einem Gasgemisch bei unveränderlichem Gesamtraum, also in einem allseitig fest verschlossenen Gefäß, von außenher die kleine Wärmemenge dQ_v zu, so tritt im Falle der chemischen Unveränderlichkeit des Gemisches eine Temperatursteigerung dT ein, die einer Zunahme der inneren, physikalischen Energie um $dU = c_v\,dT$ entspricht. Die gleichzeitig nach dem Gasgesetz auftretende Drucksteigerung dp ist ohne Einfluß auf diese Energieänderung (Abschn. 5). Die Wärmegleichung lautet dann einfach

$$dQ_v = c_v\,dT.$$

Liegt jedoch ein dissoziierendes Gasgemisch vor, so tritt außer der Temperaturänderung noch eine Änderung des Dissoziationsgrades α um $d\alpha$ ein, zu deren Herbeiführung ein Wärmeaufwand dQ_i (Dissoziationswärme, Zersetzungswärme) erforderlich ist. Aus der zugeführten Wärme dQ_v muß also nicht nur die Vermehrung dU der inneren, physikalischen Energie $dU = c_v\,dT$, sondern außerdem noch die Zersetzungswärme dQ_i bestritten werden. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muß also sein

$$dQ_v = dU + dQ_i.$$

Im allgemeinen Falle einer Zustandsänderung, wobei sich nicht nur die Temperatur und der Druck, sondern auch der Raum v um dv ändert, wird von dem Gase nach außen die Arbeit $p\,dv$ abgegeben, deren Wärmewert $A\,p\,dv$ gleichfalls von der zugeführten Wärmenge dQ bestritten werden muß. Folglich gilt nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie

$$dQ = c_v\,dT + dQ_i + A\,p\,dv \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

oder gleichbedeutend damit

$$dQ = c_p\,dT + dQ_i - A\,v\,dp \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Die spezifischen Wärmen c_v und c_p in Gl. 1 und 2 sind die der jeweiligen Gaszusammensetzung entsprechenden Werte, sie sind also vom Dissoziationsgrad abhängig. Das Gemisch besteht aus α-Gewichtsteilen Zersetzungsprodukten und $1-\alpha$-Gewichtsteilen des unzersetzten Gases, also ist

$$c_p = \alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha)\, c_{p1-\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Darin ist $c_{p\alpha}$ die spezifische Wärme der im stöchiometrischen Verhältnis gemischten Zersetzungsprodukte, $c_{p(1-\alpha)}$ diejenige des unzersetzten Gases, beide bei der jeweiligen Temperatur T.

Der Wert von dQ_i ergibt sich wie folgt. Wenn der Dissoziationsgrad von α auf $\alpha + d\alpha$ steigt, so sind von den $(1-\alpha)$ kg $d\alpha$ kg zersetzt worden.

Ist W die Dissoziationswärme für 1 kg, so ist der Wärmeaufwand für die Zersetzung von $d\alpha$ kg

$$dQ_i = W \cdot d\alpha \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Mit der Wärmetönung W_p der Reaktion steht W in folgendem Zusammenhang. In der thermochemischen Reaktionsgleichung

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + W_p$$

bedeutet W_p die Wärmeentwicklung (bei konstantem Druck) bei der Bildung von 2 Mol = 2 m = 88 kg CO_2 durch Verbrennung von 2 CO mit O_2. Für 1 kg CO_2 ist also

$$W = \frac{W_p}{2 \cdot \mathrm{m}\,CO_2} = \frac{W_p}{88},$$

worin W_p die auf 2 Mol Kohlensäure bezogene Wärmetönung ist, also rd. $2 \cdot 68000$ Cal.

Für eine beliebige Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots + W_p \quad \ldots \quad (5)$$

ist also

$$W = \frac{W_p}{n_1' \cdot m_1' + n_2' \cdot m_2'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5a)$$

oder mit der Abkürzung

$$M = n_1' \cdot m_1' + n_2' \cdot m_2' + \ldots = n_1 m_1 + n_2 m_2 + \ldots \quad \ldots \quad (6)$$

$$W = \frac{W_p}{M} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Für die Ermittlung von W kommt stets W_p, nicht W_v in Frage, weil es sich um die Zersetzung (oder die Verbrennung) der unbeschränkt kleinen Masse $d\alpha$ innerhalb der verhältnismäßig sehr großen Gesamtmasse von 1 kg handelt, die auf alle Fälle unter unbeschränkt kleiner Änderung des Druckes, also wesentlich unter konstantem

Druck, erfolgt. Mit Gl. 7 und 4 erhält man

$$dQ_i = \frac{W_p}{M} d\alpha \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Mit Gl. 8 und 3 schreibt sich die Wärmegleichung Gl. 2

$$dQ = [\alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha) c_{p1-\alpha}] \cdot dT + \frac{W_p}{M} d\alpha - Avdp \quad \ldots \quad (9)$$

oder entsprechend mit Gl. 1

$$dQ = [\alpha c_{v\alpha} + (1-\alpha) c_{v1-\alpha}] \cdot dT + \frac{W_p}{M} d\alpha + Apdv \quad \ldots \quad (10)$$

Kürzer wird

$$dQ = c_p dT + \frac{W_p}{M} d\alpha - Avdp \quad \ldots \ldots \quad (9a)$$

und

$$dQ = c_v dT + \frac{W_p}{M} d\alpha + Apdv \quad \ldots \ldots \quad (10a)$$

Hierin sind jedoch c_p und c_v keine konstanten, sondern mit dem Dissoziationsgrad und im allgemeinen auch mit der Temperatur veränderliche Größen.

W_p ist die Wärmetönung bei konstantem Druck gemäß der thermochemischen Gleichung Gl. 5 und zwar bei der jeweiligen Temperatur T. Da nun W_p im allgemeinen eine Funktion der Temperatur T ist (Abschn. 23), so ist W_p in Gl. 9 bis 10a ebenfalls eine veränderliche Größe. Das Maß der Veränderlichkeit für bestimmte Reaktionen ist aus Abschn. 23, 37, 41 bis 43 ersichtlich.

Die vorstehenden Gleichungen für dQ stellen die Anwendung des I. Hauptsatzes der Thermodynamik auf die umkehrbaren Zustandsänderungen dissoziierender Gemische dar. Der II. Hauptsatz ergibt für umkehrbare Zustandsänderungen beliebiger Art die Beziehung

$$dQ = TdS \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11)$$

oder

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (11a)$$

Mit Gl. 9a wird hieraus

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{Avdp}{T} \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

oder mit Gl. 10a

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} + \frac{Apdv}{T} \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Das 1. und 3. Glied in den Gl. 12 und 13 stellen zusammen die Änderung der Entropie infolge der Änderung des physikalischen Zustandes dar, das 2. Glied die Änderung der Entropie infolge der gleichzeitigen che-

mischen Reaktion. Bei chemischen Reaktionen, die ohne Änderungen des Druckes und der Temperatur erfolgen, bleibt wegen $dp = 0$ und $dT = 0$ in Gl. 12 nur das 2. Glied übrig. In diesem stellt der Ausdruck $W_p d\alpha/M = dQ_i$ nach Gl. 8 die Wärme dar, die von außen zugeführt werden muß, um die chemische Zersetzung zu bewirken und der Entropiezuwachs ist nach Abschn. 26 der Quotient dQ_i/T. Wenn nun in einer großen Masse eine kleine Menge $d\alpha$ zersetzt wird, so ändern sich p und T nur unbeschränkt wenig, so daß die chemische Reaktion auch bei beliebigen, unbeschränkt kleinen chemisch-physikalischen Änderungen wesentlich ohne Änderung der Temperatur und des Druckes erfolgt, und daher auch der Entropiezuwachs identisch bleibt mit demjenigen der isotherm-isobaren Reaktion ($dT = 0$, $dp = 0$). Damit rechtfertigt sich auch grundsätzlich nach Abschn. 26 (Satz von Gibbs) der obige Ansatz.

51. Grundgleichungen für die beliebige Zustandsänderung dissoziierender Gemische.

Die Größen, die den Zustand eines dissoziierenden Gemisches bestimmen, sind in erster Linie die Werte p, v, T und α sowie die Entropie S. Bei Zustandsänderungen sind die Änderungen dieser Werte, sowie die zugeführte Wärme Q und die geleistete Raumarbeit $L = \int p dv$ zu bestimmen.

Für diese Größen bestehen nach den vorhergehenden Abschnitten die folgenden Beziehungen. Nach Abschn. 50 lautet die allgemeine Zustandsgleichung für 1 kg

$$pv = \frac{848}{m}(1 + n \cdot \alpha) T \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(I)}$$

Das Dissoziationsgleichgewicht wird nach Abschn. 49 für beliebige Reaktionen dargestellt durch die Beziehungen

$$p^{\nu} \cdot \varphi(\alpha) = K_p \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

und

$$p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} = K_p \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(IIa)}$$

für Reaktionen nach dem Schema

$$2 A_1 + A_2 = 2 A_1' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Für beliebige unbeschränkt kleine Änderungen gilt allgemein

$$\frac{W_p}{\Re_{cal} T^2} \cdot dT = d \ln \varphi(\alpha) + \nu \cdot \frac{dp}{p} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(IIb)}$$

und für Reaktionen nach dem Schema Gl. 1

$$\frac{W_p}{\Re_{cal} T} \cdot \frac{dT}{T^2} = \frac{6}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)} \cdot d\alpha + \frac{dp}{p} \quad \ldots \quad \text{(IIc)}$$

Die Wärmegleichung lautet nach Abschn. 50

$$dQ = [\alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha) c_{p(1-\alpha)}] dT + \frac{W_p}{M} \cdot d\alpha - A v dp \quad \text{(III)}$$

und die Entropiegleichung

$$dS = \frac{\alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha) c_{p1-\alpha}}{T} dT + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{A v dp}{T} \quad . \quad . \quad \text{(IV)}$$

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die in Abschn. 47 bezeichneten Sonderfälle behandelt. Auf Grund einiger dieser Sonderfälle wird alsdann gezeigt, wie eine Entropietafel zu entwerfen ist, mit deren Hilfe sich beliebige Zustandsänderungen von Gemischen graphisch unter Berücksichtigung aller Umstände, insbesondere der Änderung der spezifischen Wärmen und der Wärmetönung mit der Temperatur verfolgen lassen.

52. Die Zustandsänderung mit gleichbleibendem Dissoziationsgrad.

Mit $\alpha = \alpha_0 = \text{konst.}$ folgt aus Gl. I. vor. Abschn.

$$pv = \frac{848}{m_{1-\alpha}} \cdot (1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha_0) T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die Zustandsgleichung folgt also dem gewöhnlichen Gasgesetz mit der unveränderlichen Gaskonstanten

$$R = \frac{848}{m_{1-\alpha}} (1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha_0), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

worin $m_{1-\alpha}$ das Molekulargewicht des unzersetzten Bestandteils (z. B. der Kohlensäure oder des Wasserdampfs) ist. Aus Gl. II vor. Abschn. folgt ferner mit $\varphi(\alpha) = \varphi(\alpha_0)$ für zwei verschiedene Drücke und Temperaturen

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\nu} = \frac{K_{pT}}{K_{pT_0}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ist also die Anfangs- und Endtemperatur gegeben, so kann man die Druckänderung mittels der zu diesen Temperaturen gehörigen Gleichgewichtskonstanten berechnen. Für H_2O und CO_2 folgt einfacher mit $\nu = 1$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{K_{pT}}{K_{pT_0}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

Da K_{pT} bei diesen Reaktionen mit der Temperatur steigt, so muß auch der Druck gesteigert werden, wenn trotz der Temperatursteigerung der Dissoziationsgrad unverändert bleiben soll.

Für unbeschränkt kleine Druckänderung folgt aus Gl. IIb vor. Abschn. mit $d \ln \varphi(\alpha) = d \ln \varphi(\alpha_0) = 0$

$$\frac{W_p}{\Re_{cal} T^2} \cdot dT = \nu \cdot \frac{dp}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

also

$$\frac{dT}{dp} = \nu \cdot \frac{\Re_{cal}}{W_p} \cdot \frac{T^2}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Für H_2O und CO_2 ist also mit $\nu = 1$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Re_{cal}}{W_p} \cdot \frac{T^2}{p} \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

Mit steigender Temperatur steigt also auch der Druck, mit abnehmender Temperatur nimmt er ab.

Für unveränderliches W_p läßt sich Gl. 4 integrieren. Mit

$$-\frac{W_p}{\Re_{cal}} \cdot d\frac{1}{T} = \nu \cdot d \ln p$$

erhält man durch Integration zwischen den Grenzen T u. T_0, p u. p_0

$$\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} = \nu \cdot \frac{\Re_{cal}}{W_p} \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

als angenäherte Gleichung der Druck-Temperaturkurve dieser Zustandsänderung, während die genaue Gleichung die obige Gl. 3 ist, in der jedoch T nicht in entwickelter Form enthalten ist.

Für die zu einer gegebenen Temperaturänderung gehörige Raumänderung erhält man aus Gl. 1

$$\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0}, \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

und mit Gl. 3

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{K_{pT_0}}{K_{pT}}\right)^{\frac{1}{\nu}} \cdot \frac{T}{T_0}, \quad \ldots\ldots\ldots (9)$$

also für H_2O und CO_2

$$\frac{v}{v_0} = \frac{K_{pT_0}}{K_{pT}} \cdot \frac{T}{T_0}. \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

Für die Druckvolumenkurve erhält man einen angenäherten Ausdruck, wenn man $1/T$ aus Gl. 7 in Gl. 8 einführt.

Die Änderung der Entropie ergibt sich aus Gl. IV vor. Abschn. mit $d\alpha = 0$ zu

$$dS = [\alpha c_{p\alpha} + (1 - \alpha) c_{p1-\alpha}] \frac{dT}{T} - \frac{A v dp}{T} \quad \ldots\ldots (11)$$

Setzt man darin nach Gl. 6

$$dp = \frac{p}{T^2} \frac{W_p}{\Re_{cal}} dT$$

und nach Gl. 1

$$\frac{v}{T} = \frac{848}{m_{1-\alpha}} (1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha_0) \frac{1}{p},$$

so erhält man mit $848\,A = \Re_{cal} (= 1{,}985)$

$$dS = [\alpha c_{p\alpha} + (1 - \alpha) c_{p1-\alpha}] \frac{dT}{T} - \frac{1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha}{m_{1-\alpha}} W_p \frac{dT}{T^2} \quad \ldots (12)$$

Darin ist $\alpha = \alpha_0 =$ konst. und man erhält durch Integration zwischen den Grenzen S und S_0, T und T_0

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} [\alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha) c_{p1-\alpha}] \frac{dT}{T} - \frac{1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha}{m_{1-\alpha}} \int_{T_0}^{T} W_p \frac{dT}{T^2} \quad . \quad (13)$$

$c_{p\alpha}$ und $c_{p1-\alpha}$, sowie W_p sind bekannte Funktionen von T, somit können die Integrale für jeden festen Wert von α ausgewertet werden. Für das zweite Integral kann man auch setzen, da nach der van't Hoffschen Gleichung gilt

$$\frac{W_p \, dT}{T^2} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot d \ln K_p ,$$

$$\int_{T_0}^{T} \frac{W_p \, dT}{T^2} = \mathfrak{R}_{cal} \cdot (\ln K_{pT} - \ln K_{pT_0}) = 4{,}571 \, (\log K_{pT} - \log K_{pT_0}) .$$

Damit wird aus Gl. 13

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} [\alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha) c_{p1-\alpha}] \frac{dT}{T} - \frac{4{,}571 \cdot (1 + \mathfrak{n}\alpha)}{m_{1-\alpha}} [\log K_{pT} - \log K_{pT_0}] \quad . \quad (14)$$

Für die Darstellung in der Entropietafel ist es zweckmäßiger, die Masse von 1 cbm $0^0{,}760$ des nicht dissoziierten Stoffes zugrunde zu legen, anstatt 1 kg dissoziierendes Gemisch. Diese Masse wiegt $m_{1-\alpha}/22{,}4$ kg und man erhält ihre Entropieänderung, wenn man beide Seiten von Gl. 14 mit $m_{1-\alpha}/22{,}4$ multipliziert.

Es wird

$$\frac{m_{1-\alpha}}{22{,}4} \cdot (S - S_0) = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0 = \frac{1}{22{,}4} \int_{T_0}^{T} m_{1-\alpha} [\alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha) c_{p1-\alpha}] \frac{dT}{T}$$

$$- \frac{4{,}571}{22{,}4} \cdot (1 + \mathfrak{n} \cdot \alpha) [\log K_{pT} - \log K_{pT_0}] \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Besteht nun z. B. das Gemisch aus CO_2 und seinen Dissoziationsprodukten, den zweiatomigen Gasen CO und O_2, oder aus H_2O und den zweiatomigen Gasen H_2 und O_2, so ist $c_{p\alpha}$ die spezifische Wärme von 1 kg einer Mischung von zwei zweiatomigen Gasen und $c_{p1-\alpha}$ die spez. Wärme von 1 kg CO_2 oder H_2O. $m_{1-\alpha} c_{p1-\alpha}$ ist die Molekularwärme von CO_2 bzw. H_2O und wenn m_α das Molekulargewicht der α kg zweiatomiger Gase ist, so ist $m_\alpha \cdot c_{p\alpha}$ die Molekularwärme der zweiatomigen Gase, die für alle diese Gase gleich groß ist. Nun ist nach Abschn. 49

$$m_\alpha = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2}{n_1 + n_2} ,$$

also z. B. für dissoziierende CO_2

$$m_\alpha = \frac{2 m_{CO} + 1 \cdot m_{O_2}}{2 + 1} = \frac{2}{3} \cdot \left(m_{CO} + \frac{1}{2} m_{O_2} \right) = \frac{2}{3} m_{CO_2} ;$$

ebenso für H_2O

$$m_\alpha = \frac{2}{3} m_{H_2O} = \frac{2}{3} m_{1-\alpha}$$

Somit ist nun mit

$$c_{p\,\alpha} = \frac{1}{m_\alpha} (m\,c_p)_{2\,\text{at}}$$

$$m_{1-\alpha} \cdot c_{p\,\alpha} = \frac{m_{1-\alpha}}{m_\alpha} (m\,c_p)_{2\,\text{at}} = \frac{2}{3} (m\,c_p)_{2\,\text{at}}.$$

Damit geht Gl. 15 über in

$$\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0 = \frac{1}{22{,}4} \cdot \frac{3}{2} \alpha \int_{T_0}^{T} (m\,c_p)_{2\,\text{at}} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{1}{22{,}4} \cdot (1-\alpha) \int_{T_0}^{T} (m\,c_p)_{1-\alpha} \frac{dT}{T}$$

$$- \frac{4{,}571}{22{,}4} \cdot (1 + n \cdot \alpha) [\log K_{p\,T} - \log K_{p\,T_0}] \quad \ldots\ldots\ldots (16)$$

Nun ist

$$\frac{1}{22{,}4} \int_{T_0}^{T} (m\,c_p)_{2\,\text{at}} \cdot \frac{dT}{T} = (\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p\,2\,\text{at}}$$

die physikalische Entropiezunahme bei konstantem Druck der Masse von 1 cbm $0^0{,}760$ der zweiatomigen Gase, und

$$\frac{1}{22{,}4} \int_{T_0}^{T} (m\,c_p)_{1-\alpha} \cdot \frac{dT}{T} = (\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p,\,1-\alpha}$$

die physikalische Entropiezunahme von 1 cbm 0^0, 760 des unzersetzten Gases (CO_2 oder H_2O). Diese Werte sind aber in der Tabelle Abschn. 62 (sowie in der Entropietafel für nicht dissoziierte Gase und Feuergase, Tafel II, Anhang) enthalten. Schreibt man daher Gl. 16 in der Form

$$\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0 = \frac{3}{2} \alpha (\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p,\,2\,\text{at}} + (1-\alpha) (\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p,\,CO_2}$$

$$- \frac{4{,}571}{22{,}4} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) [\log K_{p\,T} - \log K_{p\,T_0}], \quad \ldots\ldots (17)$$

so kann man mit Hilfe der Tabelle und der ebenfalls bekannten Werte von $\log K_p$ im TS-Diagramm Entropiekurven für gleichbleibende Dissoziation α auftragen.

Den allgemeinen Verlauf dieser Kurven kann man abschätzen, wenn man den angenäherten Wert

$$\log K_{p\,T} - \log K_{p\,T_0} = \frac{W_p}{4{,}571} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

aus Gl. 14a Abschn. 48 in Gl. 17 einführt. Dann erhält das zweite Glied den Wert

$$\frac{1 + \frac{\alpha}{2}}{22{,}4} \cdot W_p \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right),$$

während das 1. und 2. Glied zusammen von der Größenordnung

$$\frac{1}{22{,}4}\int (m\,c_\mu)\,\frac{dT}{T} = \frac{1}{22{,}4}\,(m\,c_\mu)\cdot \ln\frac{T}{T_0}$$

sind. Nun ist für Werte von T/T_0 zwischen 1 und 1,5 annähernd

$$\ln T/T_0 = \frac{T-T_0}{T_0}.$$

Das erste Glied ist somit von der Größenordnung

$$(m\,c_p)\,\frac{T-T_0}{T_0},$$

das zweite dagegen von der Größenordnung

$$\frac{W_p}{T}\cdot\frac{T-T_0}{T_0}.$$

Ist also W_p, wie bei CO_2 und H_2O eine große Zahl, z. B. 2·68000 bei CO_2 (für 2 Mol), so wird W_p/T erheblich größer als $m\,c_p$ sein, z. B. für

$$T = 2000\quad W_p/T = 2\cdot 68000/2000 = 68,$$

während $m\,c_p$ rd. 5 bis 7 ist. Das 2. Glied in Gl. 17 wird also das erste erheblich überwiegen und die Entropiekurven für gleichbleibende Dissoziation werden daher einen Verlauf wie in Fig. 107 nehmen.

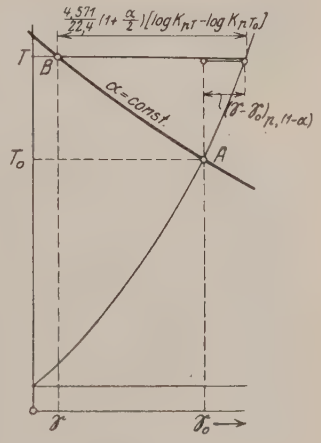


Fig. 107.

53. Die isothermische Zustandsänderung dissoziierender Gasgemische.

Nach Gl. I Abschn. 51 wird mit $T = T_0 = \text{konst.}$

$$p\,v = \frac{848}{m_{1-\alpha}}\,(1+n\cdot\alpha)\cdot T_0 \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

oder

$$\frac{p\,v}{p_0\,v_0} = \frac{1+n\cdot\alpha}{1+n\cdot\alpha_0}. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Für H_2O und CO_2 ist darin $n = \frac{1}{2}$ zu setzen.

Ferner wird nach Gl. II, 51 allgemein

$$p^\nu\cdot\varphi(\alpha) = K_{p\,T_0} = \text{konst.}$$

oder

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^\nu = \frac{\varphi(\alpha_0)}{\varphi(\alpha)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Für H_2O und CO_2 ist

$$\varphi(\alpha) = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(2+\alpha)},\qquad \nu = 1,$$

somit

$$p\cdot\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(2+\alpha)} - p_0\cdot\frac{\alpha_0^{\,3}}{(1-\alpha_0)^2\,(2+\alpha_0)} = K_{p\,T_0} \quad \ldots (4)$$

Der Verlauf dieser Kurven ist aus Fig. 106 ersichtlich. Das Gesetz der isothermischen Druck-Volumenkurve ergibt sich, wenn man α aus Gl. 1 bestimmt und den Ausdruck in Gl. 4 einsetzt. Man erhält

$$v = \frac{1}{K_{pT_0}} \cdot \frac{(pv - RT_0)^3}{(pv - \frac{3}{2}RT_0)^2} \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

Die Gleichung ist sowohl nach p als nach v vom 3. Grad. p läßt sich also nicht in einfacher Weise in Funktion von v darstellen. Dagegen erhält man eine einfache Darstellung, wenn man pv als Ordinaten, v als Abszissen aufträgt. Man geht von einem bestimmten Druck p_0 und einem bestimmten Dissoziationsgrad α_0 aus und bestimmt dafür nach Gl. 4 den Wert K_{pT_0}. Mit diesem Wert erhält man aus der Kurve der K_{pT} für die vorliegende Reaktion die zugehörige Temperatur T_0 der Isothermen und damit den Wert RT_0, sowie $p_0 v_0 = RT_0(1 + n \cdot \alpha_0)$. Nun kann man für eine Reihe kleinerer und größerer Werte von pv nach Gl. 5 das Volumen ausrechnen und durch Division von pv mit v den zugehörigen Druck. Man kann aber auch nach Bestimmung von K_{pT_0} für eine Reihe von Werten α die nach Gl. 4 zugehörigen Werte von p bestimmen und gleichzeitig aus Gl. 2 die zugehörigen Werte von v bzw. v/v_0. So lassen sich die p, v-Kurven für CO_2 und H_2O entwerfen.

Für die Änderung der Entropie folgt aus Gl. IV, Abschn. 51 mit $dT = 0$

$$dS = \frac{W_p}{M}\frac{d\alpha}{T} - \frac{A v dp}{T} \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

Nach Gl. 1 ist darin

$$\frac{v}{T} = \frac{848}{p \cdot m_{1-\alpha}}(1 + n\alpha)$$

und nach Gl. IIc Abschn. 51 mit $dT = 0$ für H_2O und CO_2

$$dp = -\frac{6 p d\alpha}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}.$$

Damit ergibt Gl. 6 mit $n = \frac{1}{2}$

$$dS = \frac{W_p}{T}\frac{d\alpha}{T_0} + \frac{3\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}}\frac{d\alpha}{\alpha(1-\alpha)} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

Integration zwischen den Grenzen S und S_0, α und α_0 ergibt für 1 kg Gemisch

$$S - S_0 = \frac{W_{pT_0}}{MT_0}(\alpha - \alpha_0) + \frac{3\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}} \cdot \ln\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} \quad \ldots\ldots (8)$$

Diese Gleichung gilt genau, da W_p, das nur eine Funktion der Temperatur ist, mit dieser unverändert bleibt.

Der Übergang zum Falle $\alpha = 0$ (nicht dissoziierte Gase) ergibt sich aus der Beziehung für das Volumen

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right)^3 \left(\frac{1-\alpha_0}{1-\alpha}\right)^2,$$

die aus der Verbindung von Gl. 4 und Gl. 2 (für $n = 1/2$) folgt. Für sehr kleine

Werte von α_0 ist zunächst

$$\frac{v}{v_0} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right)^3, \quad \text{also} \quad \ln\frac{v}{v_0} = 3 \cdot \ln\frac{\alpha}{\alpha_0}.$$

Der Ausdruck $\ln\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)}$ wird für sehr kleine Werte von α_0 zu $\ln\frac{\alpha}{\alpha_0}$, der wiederum gleich $\frac{1}{3}\ln\frac{v}{v_0}$ ist. Somit wird aus Gl. 8 mit $\alpha = \alpha_0 = 0$

$$S - S_0 = \frac{\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}} \cdot \ln\frac{v}{v_0} = A\,R\ln\frac{v}{v_0}$$

(vgl. Abschn. 62 Gl. 6).

Für die Auftragung der Entropietafeln ist es wieder zweckmäßig, wie im vorigen Abschnitt, statt 1 kg Gemenge die Masse von 1 cbm $0^0{,}760$ des nicht dissoziierten Stoffes zugrunde zu legen. Dann erhält man, wie dort, durch Multiplikation beider Seiten der Gl. 8

$$\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0 = \frac{m_{1-\alpha}}{22{,}4}\frac{W_p T}{M T}(\alpha - \alpha_0) + \frac{3\,\Re_{cal}}{22{,}4} \cdot \ln\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Nun gilt für CO_2 und H_2O

$$M = 2 \cdot m_{CO} + 1 \cdot m_{O_2} = 2 \cdot m_{CO_2},$$
$$M = 2 \cdot m_{H_2} + 1 \cdot m_{O_2} = 2 \cdot m_{H_2O},$$

also für beide Fälle

$$M = 2 \cdot m_{1-\alpha}.$$

Damit und mit $\Re_{cal} = 1{,}985$ geht Gl. 9 über in

$$(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_T = \frac{1}{22{,}4} \cdot \frac{1}{2}\frac{W_p T}{T}(\alpha - \alpha_0) + \frac{3 \cdot 4{,}571}{22{,}4} \cdot \log\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} \quad . \quad (10)$$

Mittels dieser Beziehung kann man im Entropie-Temperaturdiagramm den Abstand AB zweier Linien $\alpha = \text{konst.}$ und $\alpha_0 = \text{konst.}$ bei der gleichen Temperatur T ermitteln, Fig. 108.

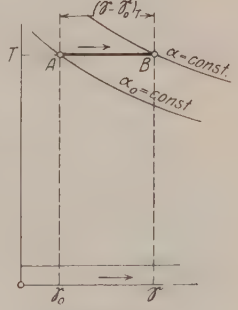


Fig. 108.

Für die Wärmemenge, die 1 kg des dissoziierenden Gemisches zuzuführen ist, wenn bei der Ausdehnung die Temperatur gleichbleiben soll, folgt wegen

$$Q = (S - S_0)\,T$$

aus Gl. 8

$$Q = \frac{W_p}{M}(\alpha - \alpha_0) + \frac{3\,\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}} \cdot T \cdot \ln\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} \quad . (11)$$

Für die Menge von 1 cbm $0^0{,}760$ CO_2 oder H_2O folgt in gleicher Weise aus Gl. 10

$$Q_{1\,\text{cbm}} = \frac{1}{22{,}4}\frac{1}{2}W_p(\alpha - \alpha_0) + \frac{3 \cdot 4{,}571}{22{,}4} \cdot T \cdot \log\frac{\alpha(1-\alpha_0)}{\alpha_0(1-\alpha)} \quad . \quad . \quad (12)$$

Für das Element der isothermischen Ausdehnungsarbeit $A\,p\,dv$ folgt aus Gl. 10a Abschn. 50 mit $dT = 0$

$$A\,p\,dv = dQ - \frac{W_p}{M}\,d\alpha,$$

also für die gesamte zwischen den Drücken p und p_0 geleistete Arbeit

$$A\,\mathfrak{L} = \int_{p_0}^{p} A\,p\,dv = Q - \frac{W_p}{M}(\alpha - \alpha_0).$$

Mit Gl. 11 ist hiermit

$$A\,\mathfrak{L} = \frac{3\,\mathfrak{R}_{cal}}{m_{1-\alpha}} \cdot T \cdot \ln \frac{\alpha\,(1-\alpha_0)}{\alpha_0\,(1-\alpha)} \quad \ldots\ldots (13)$$

Wenn man also den Dissoziationsgrad α im Endzustand kennt, so kann man nach Gl. 13 auch die geleistete Arbeit berechnen.

54. Zustandsänderung bei gleichbleibendem Druck.

Die Gleichungen des Dissoziationsgleichgewichts Gl. II bzw. IIa Abschn. 70

$$K_p = p^{\nu} \cdot \varphi(\alpha)$$

und

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(2+\alpha)} \quad \ldots\ldots (1)$$

ergeben bei Temperatursteigerung von T auf T_0 die Beziehungen

$$\frac{K_{p\,T}}{K_{p\,T_0}} = \frac{\varphi(\alpha)}{\varphi(\alpha_0)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

bzw. für H_2O und CO_2

$$\frac{K_{p\,T}}{K_{p\,T_0}} = \frac{\alpha^3}{\alpha_0^{\,3}} \cdot \left(\frac{1-\alpha_0}{1-\alpha}\right)^2 \cdot \frac{2+\alpha_0}{2+\alpha} \quad \ldots\ldots (3)$$

Sind also für zwei Zustände bei gleichem Druck die Dissoziationsgrade α_0 bei der Temperatur T_0 und α bei der Temperatur T gegeben, so kann man, wenn auch die Gleichgewichtskonstante für T_0 bekannt ist, den Wert der Gleichgewichtskonstanten $K_{p\,T}$ berechnen, indem man die rechte Seite von Gl. 3 ausrechnet. Die zu $K_{p\,T}$ gehörige Temperatur ergibt sich dann aus der bekannten Kurve der K_p. Um den Dissoziationsgrad α für eine gegebene Endtemperatur T zu bestimmen, hat man die Kurve der Werte $\log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(2+\alpha)}$ mit α als Abszissen aufzuzeichnen (Fig. 109). Da nach Gl. 1 gilt

$$\log K_p = \log p + \log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(2+\alpha)}, \quad \ldots\ldots (4)$$

so kann man α finden, indem man zunächst eine Parallele im Abstand $\log p$ zur Abszissenachse zieht und dann diejenige Ordinatenstrecke $A\,B$ aufsucht, die gleich dem bekannten $\log K_{p\,T}$ ist. Die Abszisse ist der gesuchte Disso-

ziationsgrad. Da $\log K_p$ negativ ist (für H_2O und CO_2), so hat man für $p > 1$ at die Parallelen nach oben, für $p < 1$ die Parallelen nach unten abzutragen. Die gleiche Kurve kann man auch zur Lösung der erstgenannten Aufgabe verwenden.

Für die räumliche Ausdehnung bei der Erwärmung folgt aus der Zustandsgleichung Gl. I Abschn. 51

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1 + n \cdot \alpha}{1 + n \cdot \alpha_0} \frac{T}{T_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

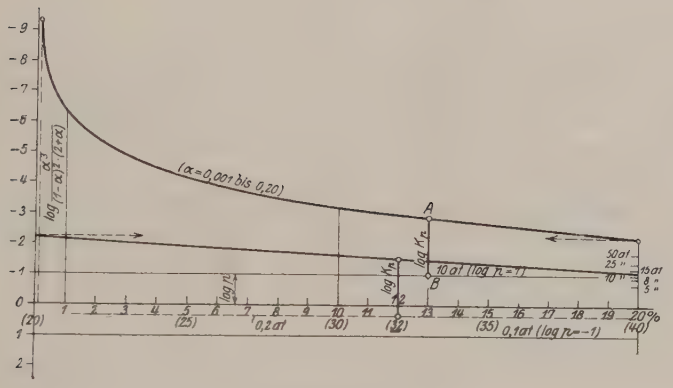


Fig. 109.

Da mit wachsender Temperatur α wächst, so ist das einer bestimmten Temperatursteigerung T/T_0 entsprechende Raumsteigerungsverhältnis größer als bei einem nicht dissoziierenden Gas. Um Gl. 5 für bestimmte Verhältnisse auszumitteln, hat man zunächst $\alpha(u \cdot \alpha_0)$, wie oben gezeigt, zu bestimmen. Ein einfacher geschlossener Ausdruck für α kann, da Gl. 1 vom 3. Grade ist, nicht aufgestellt werden.

Für die zuzuführende Wärmemenge erhält man nach Gl. III, 51, mit $dp = 0$

$$dQ_p = c_p dT + \frac{W_p}{M} \cdot d\alpha, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

also

$$Q_p = \int_{T_0}^{T} c_p dT + \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{W_p}{M} \cdot d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

Kann man mit unveränderlichen Mittelwerten von c_p und W_p rechnen, so wird

$$Q_p = (c_p)_m (T - T_o) + \frac{W_p}{M} (\alpha - \alpha_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

mit $M = 2 \cdot m_{1-\alpha} = 2 \cdot m_{CO_2}$ oder $2 \cdot m_{H_2O}$ und W_p als Wärmetönung für 2 Mol. Auch hier ist zunächst α (und α_0) zu bestimmen.

Für die Entropieänderung ergibt Gl. IV Abschn. 51 mit $dp = 0$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Die Integration ergibt

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} c_p \frac{dT}{T} + \frac{1}{M} \int_{T_0}^{T} \frac{W_p}{T} d\alpha \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

Da nun α nach Gl. 1 zwar eine bekannte, aber nicht genügend einfache Funktion von T und außerdem W_p ebenfalls eine Funktion von T ist, so kann man das 2. Integral in Gl. 9 genau nur graphisch auswerten, indem man W_p/T als Ordinaten zu α als Abszissen aufträgt. Der genaue Verlauf der Linien gleichbleibenden Druckes geht aus der Entropietafel Taf. V hervor.

Setzt man $W_p = \text{konst.}$, so kann man nach Gl. 14a, Abschn. 48 $1/T$ in K_p und somit auch in α ausdrücken. Man kann dann das 2. Glied in Gl. 9 integrieren. Der Ausdruck wird jedoch ziemlich umständlich und weitläufig, und man erkennt daraus, daß sich die Linien gleichbleibenden Druckes nicht so gut, wie bei den nicht dissoziierten Gasen, zur Aufzeichnung der Entropietafel eignen.

Einen Überblick über den allgemeinen Verlauf dieser Linien erhält man, wenn man in der aus Gl. 8 folgenden Beziehung

$$\frac{dS}{dT} = \frac{c_p}{T} + \frac{W_p}{MT} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

den Wert

$$d\alpha/dT = \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6} \frac{W_p}{\Re_{cal}} \frac{dT}{T^2} \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

aus Gl. II c, 51 einführt. Dann wird

$$\frac{dS}{dT} = \frac{c_p}{T} + \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6\,\Re_{cal}\,M\,T} \cdot \left(\frac{W_p}{T}\right)^2 \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

dS/dT ist die Neigung der Tangenten an die Linie gleichen Druckes gegen die Abszissenachse des $T\,S$ Diagramms und der Wert $y = T \cdot \frac{dS}{dT}$ ist die Länge der Subtangente. Diese ist für nicht dissoziierende Gase, wie bekannt ist und auch aus Gl. 16 mit $\alpha = 0$ hervorgeht,

$$y_1 = c_p .$$

Beim dissoziierten Gas ist dagegen nach Gl. 16

$$y = c_p + \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6\,\Re_{cal}\,M} \cdot \left(\frac{W_p}{T}\right)^2 \quad \ldots \ldots \quad (17)$$

Daher ist hier die Subtangente um so länger, als c_p — bis zu einer gewissen Grenze von α —, je größer die Dissoziation α ist.

Es wird z. B. für CO_2 $p = 1$ at abs. und

$t = 1500^0$	1700^0	1900^0	2000^0	2200^0	2400^0	2800^0
$\alpha = 0{,}0035$	0,014	0,039	0,062	0,133	0,256	rd. 0,70
$c_p = 0{,}31$	0,313	0,317	0,319	0,32	0,31	0,31
$y = 0{,}35$	0,43	0,59	0,70	0,98	1,28	1,26.

Daraus geht hervor, daß von etwa 1500° an die Entropielinie merkbar von derjenigen der nicht dissoziierten Kohlensäure abzuweichen beginnt, und zwar in dem Sinne, daß sie flacher verläuft; bei 2000° ist ihre Neigung nur noch halb so groß, als für das nicht dissoziierte Gas, bei 2400° ist sie 1,28/0,35 = 3,7 mal geringer. Von da an nimmt sie langsam wieder zu, um allmählich, je vollständiger das Gas dissoziiert wird, in die Entropielinie des nicht dissoziierten Gemisches von 2 Raumteilen CO und 1 Raumteil O_2 überzugehen. Im ganzen wird also die Linie (nicht maßstäblich) etwa nach Fig. 110 verlaufen.

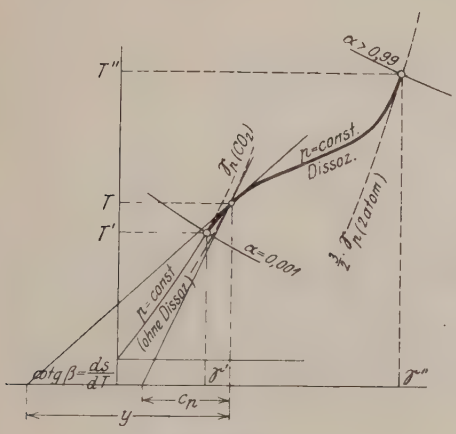


Fig. 110.

55. Zustandsänderung bei unveränderlichem Raum.

Wird dem dissoziierenden Gas bei unveränderlichem Raum, also in einem allseitig fest verschlossenen Gefäß, Wärme zugeführt, so steigt mit der Temperatur auch der Druck und der Dissoziationsgrad. Nach der allgemeinen Zustandsgleichung

$$p \cdot v = \frac{848}{m_{1-\alpha}} \cdot (1 + n \cdot \alpha) \cdot T = R_{1-\alpha} \cdot (1 + n\alpha) T \quad . \quad . \quad (1)$$

wird für den Anfangszustand

$$p_0 \cdot v = \frac{848}{m_{1-\alpha}} \cdot (1 + n \cdot \alpha_0) \cdot T_0; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

somit ist

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1 + n \cdot \alpha}{1 + n \cdot \alpha_0} \cdot \frac{T}{T_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Für das nicht dissoziierende Gas wird hieraus mit $\alpha = \alpha_0 = 0$ wie bekannt

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0}.$$

Der Druck wird also beim dissoziierenden Gas für gleiche Temperatursteigerung höher steigen.

In Gl. 3 ist α (und α_0) selbst eine Funktion von p und T (bzw. p_0 und T_0) gemäß der Gleichung für das Dissoziationsgleichgewicht

$$K_{pT} = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und

$$K_{pT_0} = p_0 \cdot \frac{\alpha_0^3}{(1-\alpha_0)^2 \cdot (2+\alpha_0)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Aus Gl. 4 und 5 folgt

$$\frac{K_{pT}}{K_{pT_0}} = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{\alpha^3}{\alpha_0^3} \cdot \frac{(1-\alpha_0)^2 \cdot (2+\alpha_0)}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}.$$

Führt man hierin p/p_0 aus Gl. 3 ein, so folgt mit $n = {}^1/_2$

$$\frac{K_{pT}/T}{K_{pT_0}/T_0} = \frac{\alpha^3}{\alpha_0^3} \cdot \frac{(1-\alpha_0)^2}{(1-\alpha)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hierin ist K_{pT}/T eine reine Temperaturfunktion wie K_{pT} selbst. Durch Gl. 6 ist also der zur Temperatur T gehörige Dissoziationsgrad am Ende der Zustandsänderung bestimmt, jedoch nicht in einfacher Weise. Ersetzt man in Gl. 6 K_{pT_0} durch seinen Wert nach Gl. 5, so wird

$$K_{pT}/T = \frac{p_0}{(2+\alpha_0)\,T_0} \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2} \quad . \quad (7)$$

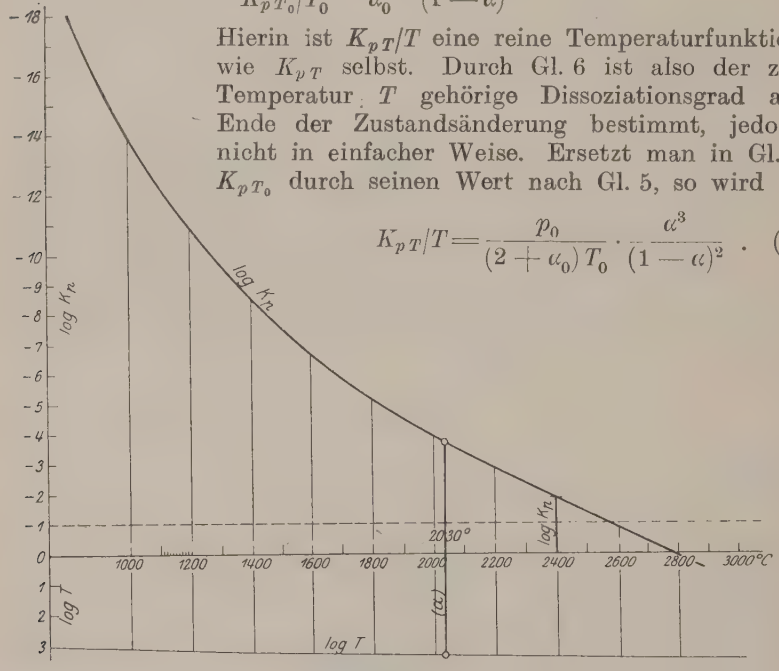


Fig. 111.

Durch Logarithmieren erhält man

$$(\log K_{pT} - \log T) = \log \frac{p_0}{(2+\alpha_0) \cdot T_0} + \log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2} \quad . \quad (8)$$

Trägt man nun einerseits in die bekannte Kurve der $\log K_{pT}$ noch die Kurve der $\log T$ ein, Fig. 111, und andererseits in die Kurve der $\log \alpha^3/(1-\alpha)^2$ eine Parallele zur α-Achse im Abstand $\log p_0/(2+\alpha_0)\,T_0$, Fig. 112, so kann man den gesuchten Wert von α dadurch finden, daß man den zu der Temperatur T gehörigen Ordinatenabstand a aus Fig. 111 mit dem Zirkel nach Fig. 112 überträgt. Die zugehörige Abszisse ist der gesuchte Wert α. Hat

man diesen, sowie α_0, so folgt mit $n = {}^1/_2$ aus Gl. 3

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2+\alpha}{2+\alpha_0} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3a)$$

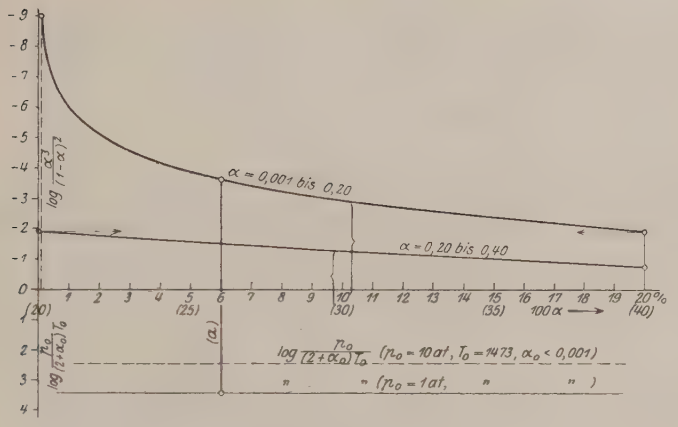


Fig. 112.

Die elementaren Änderungen ergeben sich wie folgt. Durch Ableitung von Gl. 1 für konstantes v folgt

$$v\,dp = R_{1-\alpha}\,T\,n \cdot d\alpha + R_{1-\alpha}(1+n\cdot\alpha)\,dT$$

oder mit $R_{1-\alpha} \cdot T/v = p/(1+n\cdot\alpha)$

$$\frac{dp}{p} = \frac{n}{1+n\cdot\alpha}\,d\alpha + \frac{dT}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

Ersetzt man in Gl. IIc, Abschn. 51, den Wert von dp/p durch diesen Ausdruck, so wird

$$\frac{W_p}{\Re_{cal}\,T^2} \cdot dT = \frac{6}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)} \cdot d\alpha + \frac{n}{1+n\cdot\alpha}\,d\alpha + \frac{dT}{T},$$

somit

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha\cdot(1-\alpha)\cdot(2+\alpha)}{T} \cdot \frac{\dfrac{W_p}{\Re_{cal}\,T}}{6+\alpha(1-\alpha)} \quad \ldots \quad (10)$$

Da dieser Wert stets positiv ist, so wächst die Dissoziation mit wachsendem Druck und das Wachstum ist bis zu einer gewissen Grenze um so schneller, je höher die Dissoziation bereits ist.

Die zuzuführende Wärme wird nach Gl. 10a, Abschn. 70

$$dQ_v = c_v\,dT + \frac{W_p}{M}\,d\alpha, \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

also zwischen den Grenzen T und T_0, α und α_0

$$Q_v = \int_{T_0}^{T} c_v \, dT + \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{W_p}{M} d\alpha. \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

Kann man annähernd mit unveränderlichen Mittelwerten von c_v und W_p rechnen, so wird

$$Q_v = (c_v)_m \cdot (T - T_0) + \frac{W_p}{M}(\alpha - \alpha_0) \quad \ldots \quad (13)$$

mit W_p als Wärmetönung für 2 Mol und $M = 2 \cdot m_{1-\alpha}$.

Für die Änderung der Entropie ergibt Gl. 13, Abschn. 46d,

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T}, \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

also

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} c_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{M} \int_{T_0}^{T} \frac{W_p \, d\alpha}{T} \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

Für die Ausmittlung dieses Wertes gilt das gleiche wie im vorigen Abschnitt.

Ersetzt man $d\alpha$ in Gl. 14 durch seinen Wert aus Gl. 10, so erhält man

$$\frac{dS}{dT} = \frac{c_v}{T} + \frac{1}{M\,T} \cdot \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6+\alpha(1-\alpha)} \cdot \frac{W_p}{T} \cdot \left(\frac{W_p}{\Re_{cal} \cdot T} - 1 \right) \quad (16)$$

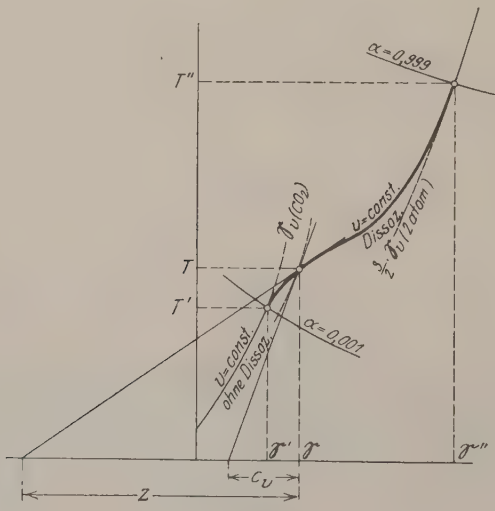


Fig. 113.

Setzt man, wie im vorigen Abschnitt, die Subtangente der Entropielinie gleichen Volumens

$$T \cdot \frac{dS}{dT} = Z,$$

so wird

$$Z = c_v + \frac{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}{6+\alpha(1-\alpha)} \frac{W_p}{MT} \left(\frac{W_p}{\Re_{cal} T} - 1 \right) \quad . \quad . \quad (17)$$

Für verschwindend kleine Dissoziation wird wieder

$$Z = c_v,$$

die Subtangente gleich der spezifischen Wärme c_v des nicht dissoziierten Gases. Mit zunehmender Dissoziation wird Z immer größer, bis zu einer gewissen Grenze, um dann, bei nahezu vollständiger Dissoziation, gleich der spezifischen Wärme des dissoziierten Gemisches zu werden. Ganz entsprechend den Verhältnissen im vorigen Abschnitt wird also die Entropielinie konstanten Volumens einen Verlauf wie Fig. 113 nehmen.

56. Die adiabatische Zustandsänderung dissoziierender Gemische.

Bei der adiabatischen Zustandsänderung erfolgt die Ausdehnung oder Verdichtung des Gemisches ohne äußere Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung, und daher ist

$$dQ = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Erfolgt die Zustandsänderung umkehrbar, wie hier vorausgesetzt, so bleibt die Entropie unverändert, es ist also auch

$$dS = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Für die Entropieänderung gilt allgemein nach Gl. IV, Abschn. 51

$$dS = \frac{\alpha c_{p\alpha} + (1-\alpha) c_{p^{1-\alpha}}}{T} \cdot dT + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{A v dp}{T} \quad . \quad (3)$$

Nach der allgemeinen Zustandsgleichung Gl. I, Abschn. 51, ist

$$\frac{v}{T} = \frac{848}{m_{1-\alpha}} (1 + n \cdot \alpha) \cdot \frac{1}{p}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Mit diesem Wert und $848\,A = \Re_{cal} = 1{,}985$, sowie mit der Abkürzung c_p für den Ausdruck im Zähler des 1. Gliedes von Gl. 3 wird

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M} \frac{d\alpha}{T} - \frac{\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}} (1 + n \cdot \alpha) \frac{dp}{p}. \quad . \quad . \quad (5)$$

Hierin ist nun ferner nach der Gleichung für die Änderung des Dissoziationsgleichgewichts Gl. IIb, Abschn. 51

$$\nu \frac{dp}{p} = \frac{W_p}{\Re_{cal} T^2} \cdot dT - d \ln \varphi(\alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$
$$= d \ln K_p - d \ln \varphi(\alpha).$$

Mit diesem Wert geht Gl. 5 über in

$$\left.\begin{aligned} dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M}\frac{d\alpha}{T} - \frac{\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}} \cdot \frac{1 + \mathfrak{n}\cdot\alpha}{\nu} \cdot d \ln K_p \\ + \frac{\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}} \cdot \frac{1 + \mathfrak{n}\cdot\alpha}{\nu} \cdot d \ln \varphi(\alpha) \end{aligned}\right\} \quad . \quad (7)$$

Für Reaktionen nach dem Schema

$$2\,A_1 + A_2 = 2\,A_1'$$

also z. B. für dissoziierenden Wasserdampf oder Kohlensäure wird mit $\nu = 2 + 1 - 2 = 1$ und $\mathfrak{n} = {}^1/_2$ aus Gl. 6 nach Abschn. 70 mit

$$\frac{dp}{p} = \frac{W_p}{\Re_{cal} T^2} \cdot dT - \frac{6}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)} \cdot d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad (6\,a)$$

$$dS = c_p \frac{dT}{T} + \frac{W_p}{M}\frac{d\alpha}{T} - \frac{\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}}\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) d \ln K_p + \frac{3\,\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}} \frac{d\alpha}{\alpha(1-\alpha)} \quad (8)$$

Nun ist der Zustand eines dissoziierenden Gemisches durch 2 Zustandsgrößen, z. B. T und α oder T und p oder p und α fest bestimmt (Abschn. 48); die übrigen beiden Zustandsgrößen, z. B. p und v, sind also durch die erstgenannten (T und α) mitbestimmt. Auf der rechten Seite von Gl. 7 und 8 sind nur die 2 Zustandsgrößen T und α enthalten (da W_p und K_p reine Temperaturfunktionen sind). Daher ist die Änderung der Entropie, wenn man von einem durch T_0 und α_0 bestimmten Zustand zu einem anderen durch T und α bestimmten Zustand übergeht, was auf den verschiedensten Wegen möglich ist, von dem Weg ganz unabhängig und allein durch den gegebenen Endzustand eindeutig bestimmt. Die Entropie eines dissoziierenden Gemisches, wie sie durch Gl. 7 und 8 dargestellt ist, ist somit, wie es nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik sein muß, eine reine Zustandsgröße. Daraus folgt weiter, daß der Zustand eines dissoziierenden Gemisches auch z. B. durch T und S fest bestimmt ist, daß also ein Zustandsdiagramm mit T als Ordinaten und S als Abszissen, wie bei den rein physikalischen Zustandsänderungen, so auch bei den chemisch-physikalischen Zustandsänderungen der dissoziierenden Gasgemische besteht. Für ein bei hohen Temperaturen dissoziierendes Gas wie CO_2 oder H_2O läßt sich somit das gewöhnliche Entropie-Temperaturdiagramm stetig in dasjenige des Dissoziationsgebiets überführen, wie es in Abschn. 52 u. 57 ausgeführt ist. Mit Hilfe der Entropietafel kann insbesondere die adiabatische Zustandsänderung der dissoziierenden Gemische am einfachsten und genauesten verfolgt werden.

Die Änderungen des Dissoziationsgrads und des Druckes mit der Temperatur, sowie die Änderung des Druckes mit dem Volumen bei der adiabatischen Zustandsänderung ergeben sich, wenn man in Gl. 8 $dS = 0$ setzt, in nachstehender Weise.

Führt man in Gl. 8 wieder ein

$$d\ln K_p = \frac{W_p}{R_{cal}\,T^2}\cdot dT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

so wird, wenn man die Glieder mit $d\alpha$ und mit dT zusammenfaßt,

$$0 = \left[\frac{W_p}{MT} + \frac{3\,\Re_{cal}}{m_{1-\alpha}}\frac{1}{\alpha(1-\alpha)}\right] d\alpha + \left[\frac{c_p}{T} - \frac{1+\frac{\alpha}{2}}{m_{1-\alpha}}\frac{W_p}{T^2}\right] dT \quad \ldots \quad (10)$$

und hieraus mit $m_{1-\alpha}/M = {}^1/_2$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{3\,\Re_{cal}\cdot T}\cdot\frac{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)\frac{W_p}{T} - m_{1-\alpha}\cdot c_p}{1+\frac{1}{6}\alpha(1-\alpha)\cdot\frac{W_p}{\Re_{cal}\cdot T}} \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

Für die Änderung des Druckes mit der Temperatur folgt aus Gl. 6a

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\cdot W_p}{\Re_{cal}\cdot T^2} - \frac{6p}{\alpha(1-\alpha)(2+\alpha)}\cdot\frac{d\alpha}{dT} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

und daher mit Gl. 11

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T}\cdot\frac{W_p}{\Re_{cal}\cdot T} - \frac{p}{\Re_{cal}\cdot T}\,\frac{1}{1+\frac{\alpha}{2}}\,\frac{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)\frac{W_p}{T} - m_{1-\alpha}\cdot c_p}{1+\frac{1}{6}\alpha(1-\alpha)\frac{W_p}{\Re_{cal}\cdot T}}$$

oder

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{\Re_{cal}\cdot T}\cdot\frac{\frac{m_{1-\alpha}\cdot c_p}{1+\frac{\alpha}{2}} + \frac{\alpha(1-\alpha)}{6\,\Re_{cal}}\left(\frac{W_p}{T}\right)^2}{1+\frac{\alpha(1-\alpha)}{6\,\Re_{cal}}\cdot\frac{W_p}{T}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Mit $\alpha = 0$ muß diese Gleichung in diejenige für die gewöhnliche adiabatische Druckänderung der Gase ohne Dissoziation übergehen. Man erhält

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{\Re_{cal}\cdot T}\cdot m_{1-\alpha}\cdot c_p$$

und daraus mit

$$\Re_{cal} = 848\,A, \qquad R = 848/m_{1-\alpha}$$

und

$$AR = c_p - c_v, \qquad c_p/c_v = k$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{k}{k-1}\cdot\frac{p}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

Vgl. Bd. I, Absch. 24, Gl. 5.

Für die Änderung des Druckes mit dem Volumen folgt zunächst durch Differentiation aus der Zustandsgleichung

$$pv = \frac{848}{m_{1-\alpha}}\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)T = R'\cdot\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)T \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

$$p\,dv + v\,dp = R'\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)dT + R'\,\frac{1}{2}\,T\,d\alpha \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

$$p\cdot\frac{dv}{dp} + v = R'\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)\frac{dT}{dp} + \frac{R'}{2}\cdot T\,\frac{d\alpha}{dp}.$$

Mit $\frac{d\alpha}{dp} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dp}$ wird hieraus

$$\frac{dv}{dp} = \frac{R'}{p} \cdot \frac{dT}{dp} \cdot \left[1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2} T \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right] - \frac{v}{p} \quad \ldots\ldots (17)$$

Setzt man in diese Beziehung dT/dp aus Gl. 13 und $d\alpha/dT$ aus Gl. 11 ein, so erhält man nach Zusammenfassung

$$\frac{dp}{dv} = \frac{p}{v} \cdot \frac{\dfrac{m_{1-\alpha} \cdot c_p}{1 + \dfrac{\alpha}{2}} + \dfrac{\alpha(1-\alpha)}{6\,\Re_{cal}} \left(\dfrac{W_p}{T}\right)^2}{\Re_{cal} - m_{1-\alpha} \cdot c_p \dfrac{1 + \dfrac{1}{6}\alpha(1-\alpha)}{1 + \dfrac{\alpha}{2}} - \dfrac{\alpha(1-\alpha)}{3} \dfrac{W_p}{T} \left[\dfrac{1}{2} \dfrac{W_p}{\Re_{cal} \cdot T} - 1\right]} \quad (18)$$

Mit $\alpha = 0$ muß diese Gleichung in die Tangentengleichung der gewöhnlichen Gasadiabate übergehen. Es wird

$$\frac{dp}{dv} = \frac{p}{v} \cdot \frac{mc_p}{\Re_{cal} - mc_p} = \frac{p}{v} \cdot \frac{mc_p}{-mc_v} = -k \cdot \frac{p}{v},$$

wie es nach Bd. I, Abschn. 24 sein muß.

An eine Integration der Gleichungen ist nicht zu denken. Am ehesten wäre dies noch bei Gl. 10 möglich, jedoch ist zu berücksichtigen, daß sowohl W_p als die in c_p enthaltenen spezifischen Wärmen der zweiatomigen Gase und des H_2O bzw. CO_2-Gases Funktionen der Temperatur sind, so daß auf jeden Fall höchst umständliche Ausdrücke entstehen würden. Demgegenüber lassen sich in der Entropietafel sämtliche Einflüsse genau berücksichtigen und nach Auftragung der Tafel können alle adiabatischen Veränderungen aufs einfachste abgelesen werden.

Aus den Beziehungen Gl. 11, 13 und 18 lassen sich jedoch einige allgemeine Schlüsse über das Verhalten der dissoziierenden Gase bei adiabatischer Ausdehnung oder Verdichtung ziehen. Aus Gl. 11 folgt, daß dem zunehmenden Volumen $(+dv)$ auf alle Fälle abnehmender Druck $(-dp)$ entspricht, da der Nenner des Bruches rechts stets negativ, der Zähler positiv ist. Bei adiabatischer Raumvergrößerung fällt also der Druck, während er bei Raumverminderung steigt, wie bei den nicht dissoziierenden Gasen. Ein anschauliches Maß der Änderung des Druckes mit den Volumen erhält man, wenn man die wirkliche p, v-Kurve, die einem höchst verwickelten Gesetz folgt, an der betrachteten Stelle durch eine sie berührende allgemeine Hyperbel mit dem Gesetz

$$pv^{k_1} = \text{konst.} \quad \ldots\ldots\ldots (19)$$

ersetzt. Die Neigung der Tangente der Hyperbel im Punkt mit den Koordinaten p, v ist

$$\frac{dp}{dv} = -k_1 \cdot \frac{p}{v} \quad \ldots\ldots\ldots (20)$$

Soll diese Tangente mit der Tangente der wahren Ausdehnungslinie zusammenfallen, so müssen die Werte von dp/dv nach Gl. 20 und Gl. 18 gleich sein, daher auch

$$k_1 = -\frac{Z}{N}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

wenn man vorübergehend mit Z den Zähler, mit N den Nenner des großen Bruches in Gl. 18 bezeichnet. Die Ausrechnung für CO_2 ist einfach, weil sowohl die Werte von W_p als auch die Werte von $(mc_p)_{CO_2}$ und $(mc_p)_{2\,at}$ bei gegebener Temperatur T bekannt sind. Aus Abschn. 41 kann W_p, aus Abschn. 12a, Bd. I, Fig. 12 können die spez. Wärmen entnommen werden. In Gl. 18 ist ferner nach Abschn. 52

$$m_{1-\alpha} \cdot c_p = \tfrac{3}{2}\alpha (mc_p)_{2\,at} + (1-\alpha)(mc_p)_{CO_2}.$$

Man erhält so z. B. für die Temperaturen

$t =$	1200	1500	2000	2400	2800° C
$W_p =$	134900	134000	132230	130650	129000 Cal/2 Mol
$(mc_p)_{2\,at} =$	8,10	8,40	9,00	9,30	9,70
$(mc_p)_{CO_2} =$	13,2	13,5	14,0	14,3	14,8
$m_{1-\alpha} \cdot c_p \Big/ \left(1+\frac{\alpha}{2}\right) =$	13,1	13,5	13,7	12,9	12,2
mit $\alpha =$	0,001	0,002	0,05	0,20	0,40
$Z =$	13,8	14,4	27,1	44,8	47,5
$N =$	−11,8	−12,4	−24,35	−40,6	−42,7
$k_1 =$	+1,17	1,165	1,11	1,10	1,113.

Ohne Dissoziation würde sein

bei 1200° $k_1 = 13{,}2/11{,}2 = 1{,}18$,

„ 2800° $k_1 = 14{,}8/12{,}8 = 1{,}16$.

Bei den angenommenen Temperaturen können je nach dem Druck auch andere, größere oder kleinere Dissoziationsgrade (Abschn. 48, Fig. 106) bestehen; herrscht z. B. bei 2000° C ein Dissoziationsgrad von $\alpha = 0{,}1$ (statt 0,05), entsprechend $p = 0{,}21$ at (statt 1,7 at), so erhält man aus Gl. 18 $k_1 = 1{,}099$ (statt 1,11).

Aus den errechneten Werten von k_1 geht hervor, daß k_1 immerhin nicht sehr veränderlich ist und daß man also in nicht zu weiten Grenzen auch bei der dissoziierenden Kohlensäure eine allgemeine Hyperbel mit festem Koeffizienten (etwa $k_1 = 1{,}1$) als angenäherte Ausdehnungs- und Verdichtungsadiabate annehmen kann.

Aus Gl. 13 geht ferner hervor, daß sich der Druck und die Temperatur bei der adiabatischen Zustandsänderung stets im gleichen Sinne ändern, da Zähler und Nenner des Bruches stets positiv sind. Bei adiabatischer Ausdehnung, wobei der Druck fällt, fällt also auch die Temperatur; umgekehrt steigt die Temperatur bei adiabatischer Verdichtung. Ersetzt man wiederum die wahre p, T-Kurve durch die allgemeine Hyperbel mit dem Exponenten

k_2, so ist für gegebene Werte von p, T

$$k_2 = -\frac{1}{\mathfrak{R}_{cal}} \cdot \frac{Z_1}{N_1} \quad \ldots\ldots\ldots (23)$$

worin Z_1 und N_1 den Zähler und Nenner des Bruches in Gl. 13 bedeuten.

Man erhält für CO_2 bei

$t =$	1200	1500	2000		2400	2800° C
$\alpha =$	0,001	0,002	0,05	0,10		
$Z_1 =$	13,81	14,43	27,08	38,8	44,8	47,5
$N_1 =$	1,008	1,013	1,231	1,438	1,640	1,840
$k_2 =$	— 6,96	— 7,19	— 11,08	— 13,6	— 13,7	— 13,0

Ohne Dissoziation wäre

$$k_2 = -\frac{(m c_p)_{CO_2}}{1{,}985} = -6{,}64 \text{ (für 1200°) bzw. } 7{,}45 \text{ (für 2800°).}$$

Der Exponent k_2 ist also weit stärker veränderlich, als k_1. Aus dem negativen Vorzeichen von k_2 geht hervor, daß die berührende Hyperbel die Gleichung

$$p \cdot T^{k_2} = \text{konst.} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-k_2}$$

besitzt, worin $-k_2$ einen positiven Wert hat. Die Ersatzkurve (und die wirkliche Kurve) hat somit parabolischen Charakter, wie die Kurve der nicht dissoziierenden Gase. Aus

$$\frac{\Delta p}{p} = k_2 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (24)$$

folgt, daß der verhältnismäßige Druckabfall größer ist, als der verhältnismäßige Temperaturabfall (rd. 7 bis 13mal), und daß er bei den hohen Temperaturen und Dissoziationsgraden größer ist als bei den niederen. Umgekehrt ist der verhältnismäßige Temperaturabfall 7 bis 13mal geringer als der Druckabfall.

Die Änderung des Dissoziationsgrades erfolgt schließlich nach Gl. 11 stets im gleichen Sinne mit der Temperatur, weil der Nenner des Bruches in Gl. 11 stets positiv und der Zähler sowohl für CO_2 als für H_2O ebenfalls stets positiv ist. Bei adiabatischer Ausdehnung nimmt also der Dissoziationsgrad stets ab, bei adiabatischer Verdichtung stets zu. Beides ist keineswegs selbstverständlich, da der abnehmende Druck für sich allein die Dissoziation vermehrt, der zunehmende Druck sie vermindert. Dieser Einfluß des Druckes wird aber bei der adiabatischen Zustandsänderung durch den gleichzeitigen stärkeren Einfluß der Temperaturänderung auf den Dissoziationsgrad überwogen.

Ersetzt man wiederum die wahre α, T-Kurve durch eine allgemeine Hyperbel mit dem Exponenten k_3, so wird in gleicher Weise wie oben für

$t =$	1200	1500	2000		2400	2800° C
$\alpha =$	0,001	0,002	0,05	0,1	0,20	0,40
$k_3 =$	— 13,1	— 10,3	— 5,65	— 4,5	— 2,68	— 1,36

k_3 ist also noch stärker abhängig von der Temperatur und vom Dissoziationsgrad als k_2. Gemäß

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = k_3 \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

fällt der Dissoziationsgrad verhältnismäßig schneller als die Temperatur, weil — $k_3 > 1$ ist. Jedoch erfolgt dieses Fallen bei den hohen Temperaturen und Dissoziationsgraden bedeutend langsamer als bei den niederen. Über die gesamten Änderungen von α und T bei endlichen Zustandsänderungen gibt das Entropiediagramm erschöpfenden Aufschluß.

Für die bei der Ausdehnung bzw. Verdichtung vom Gase geleistete oder aufgenommene Betriebsarbeit (Bd. I, Abschn. 17) folgt aus Gl. 9a Abschnitt 50 im Wärmemaß mit $dQ=0$

$$A\,d\mathfrak{L}' = -A\,v\,dp = c_p\,dT + \frac{W_p}{M}\,d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

und für die absolute Arbeit

$$A\,d\mathfrak{L} = A\,p\,dv = c_v\,dT + \frac{W_p}{M}\,d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen T und T_0, α und α_0 folgt

$$A\mathfrak{L}' = \int_T^{T_0} c_p\,dT + \int_\alpha^{\alpha_0} \frac{W_p}{M}\,d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

und

$$A\mathfrak{L} = \int_T^{T_0} c_v\,dT + \int_\alpha^{\alpha_0} \frac{W_p}{M}\,d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Das 1. Glied in Gl. 28 ist die Abnahme des physikalischen Wärmeinhalts bei konstantem Druck $J_T - J_{T_0}$ infolge der Abkühlung um $T_0 - T$, das 2. Glied die bei der Abnahme des Dissoziationsgrads um $\alpha_0 - \alpha$ durch Verbrennung entwickelte Wärmemenge. Die geleistete Betriebsarbeit ist die Summe dieser beiden (positiven) Beträge. — Bei der absoluten Arbeit tritt nach Gl. 29 an die Stelle der Abnahme des physikalischen Wärmeinhalts die Abnahme der physikalischen inneren Energie infolge der Abkühlung um $T_0 - T$, während das 2. Glied den gleichen Wert hat wie in Gl. 28.

c_p (und c_v) sind, wie früher erläutert (Absch. 50) Funktionen der Temperatur und des Dissoziationsgrads, W_p ist nur eine Funktion der Temperatur. Für W_p kann man hinreichend genau den (unveränderlichen) Mittelwert W_{pm} zwischen den Temperaturen T_0 und T einführen, ebenso für c_p und c_v, wenn es sich nicht um allzugroße Änderungen der Temperatur handelt. Dann gilt

$$A\mathfrak{L}' = (c_p)_m (T_0 - T) + \frac{W_p}{M}(\alpha_0 - \alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28\,\mathrm{a})$$

und

$$A\mathfrak{L} = (c_v)_m (T_0 - T) + \frac{W_p}{M}(\alpha_0 - \alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29\,a)$$

Man muß also zunächst die Temperatur T und den Dissoziationsgrad am Ende der Zustandsänderung bestimmen (am besten mittels der Entropietafel) und kann dann aus Gl. 28a und 28b die Arbeitswerte errechnen.

Viel einfacher erhält man die Arbeiten

$$\mathfrak{L}' = \frac{k_1}{k_1 - 1} \cdot p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k_1 - 1}{k_1}}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

und

$$\mathfrak{L} = \frac{1}{k_1 - 1} \cdot p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k_1 - 1}{k_1}}\right], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

wenn man sich mit der durch Gl. 19 bedingten Annäherung begnügt.

57. Die Entropietemperaturtafel der dissoziierenden Kohlensäure.

Die wichtigsten Grundlagen für die Aufzeichnung der Entropietafel sind in den Abschn. 52 (Gleichbleibende Dissoziation) und 53 (Gleichbleibende Temperatur) enthalten. Nach den dortigen Gl. 17 bzw. 9 können die Kurven gleicher Dissoziation in folgender Weise aufgetragen werden. Zugrunde gelegt wird die Masse von 1 cbm undissoziierter CO_2 von 0^0 760 mm, deren Gewicht 44/22,4 kg beträgt, wie in der Entropietafel Tafel IV für nichtdissoziierte Gase und Feuergase. Für diese Menge gilt bei dem gleichbleibenden Dissoziationsgrad α

$$\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0 = \frac{3}{2}\alpha\,(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p\,2\,\text{atom}} + (1 - \alpha)(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p\,CO_2}$$

$$- \frac{4{,}571}{22{,}4}\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)[\log K_{pT} - \log K_{pT_0}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In Fig. 114 ist nun von dem Zustand bei 1800^0 C und $\alpha = 0{,}1$ ausgegangen; dort ist die Entropie $S_0 = 0$ gesetzt. Da es sich nur um die Änderungen der Entropie handelt, so kann man den Nullpunkt beliebig wählen. Wie der Anschluß an das dissoziationsfreie Gebiet gewonnen wird, in dem man in der Regel bei 0^0 C und 1 at die Entropie gleich Null setzt, ist weiter unten erörtert.

Mit Hilfe der in der Zahlentafel Abschn. 62 Spalte 2 und 8 enthaltenen Werte der Entropieänderungen bei gleichbleibendem Druck von 1 cbm zweiatomiger Gase und Kohlensäure sind nun zunächst die Zahlenwerte des 1. und 2. Glieds von Gl. 1 für die Temperaturen von 1800^0 bis 3000^0 aufwärts und bis 1200^0 abwärts be-

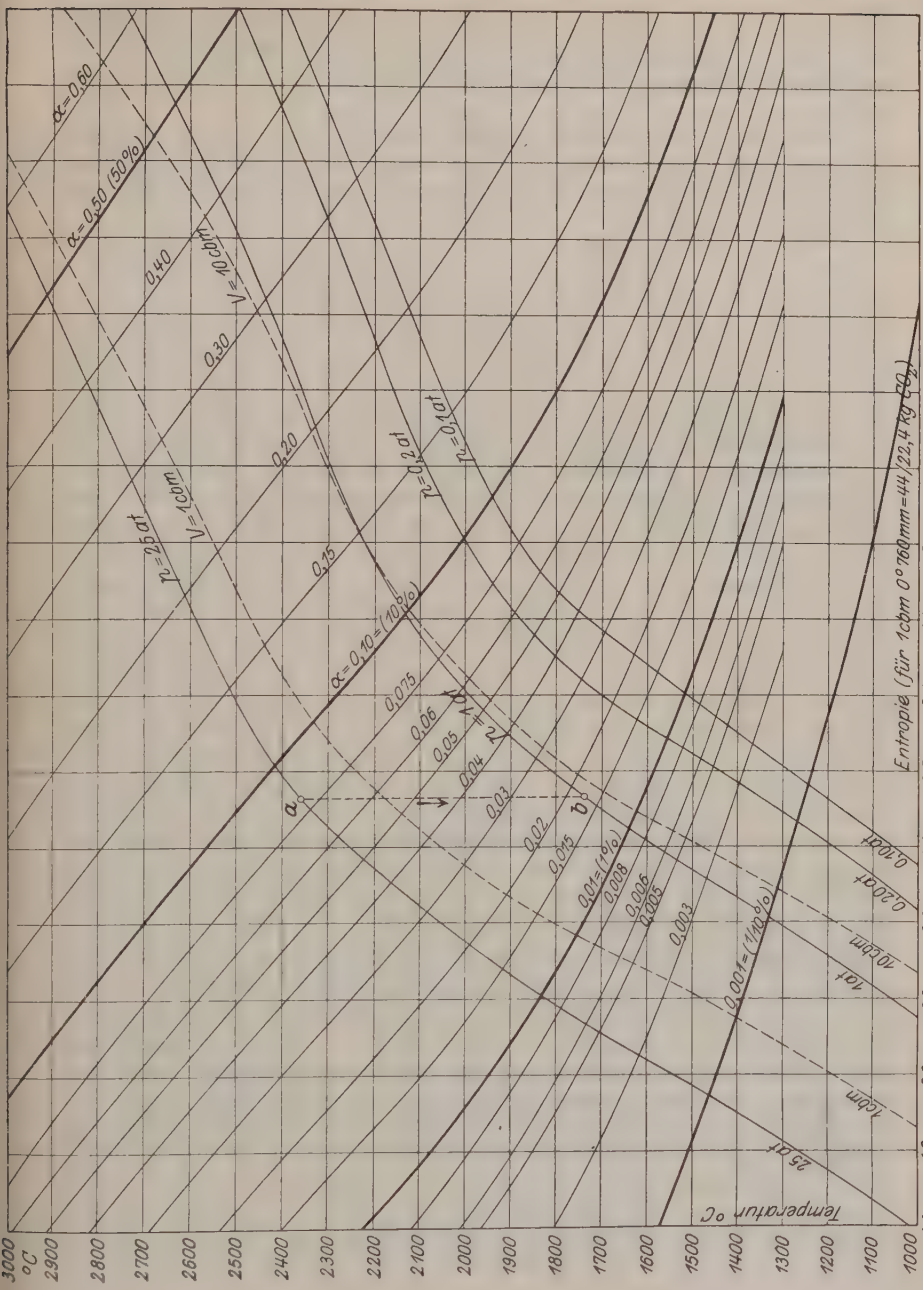


Fig. 114.

stimmt worden wie in Fig. 107. Dann sind die Werte des 3. Glieds von Gl. 1 mit Hilfe der K_{pT}-Kurve für CO_2 bestimmt und, wie in

Fig. 107 gezeigt, bei den jeweiligen Temperaturen in der Tafel nach links (oberhalb 1800^0) bzw. nach rechts (unterhalb 1800^0) aufgetragen worden. Daraus ergab sich die stärker ausgezogene Tafelkurve $\alpha = 0{,}1$.

Weiter sind nun von den Punkten der Kurve $\alpha = 0{,}1$ aus bei den Temperaturen $1800^0, 1900^0, \ldots, 3000^0$ bzw. $1700^0, 1600^0, \ldots, 1200^0$ die Änderungen der Entropie bei jeweils gleichbleibender Temperatur nach der Gleichung

$$(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_T = \frac{1}{22{,}4}\,\frac{1}{2}\,\frac{W_p}{T}(\alpha - \alpha_0) + \frac{3 \cdot 4{,}571}{22{,}4}\log\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\cdot\frac{1-\alpha_0}{1-\alpha}\right) \quad (2)$$

für $\alpha_0 = 0{,}1$ und die in der Tafel angeschriebenen Dissoziationsgrade $\alpha = 0{,}15,\ 0{,}20, \ldots, 0{,}60$ bzw. $0{,}075,\ 0{,}06,\ 0{,}05, \ldots, 0{,}001$ errechnet und in der Tafel aufgetragen worden. Für W_p wurden dabei die zu der jeweiligen Temperatur gemäß Abschn. 41 gehörigen Werte der Wärmetönung (für 2 Mol) eingeführt. So ergab sich die ganze von rechts nach links ansteigende Schar der Kurven gleichbleibender Dissoziation. Da durch α und T auch der Druck und weiterhin das Volumen mitbestimmt wird (Abschn. 48 und 49), so ist durch diese Kurvenschar auch die Entropie für jeden durch α und T oder p und T bestimmten Zustand festgelegt und somit die Entropie-Temperaturtafel in ihrem wesentlichsten Teil aufgezeichnet. Für den praktischen Gebrauch und um den Anschluß an die Entropietafel des dissoziationsfreien Gases zu gewinnen, müssen nun noch Kurven gleichen Druckes und gleichen Raumes eingetragen werden. Die Kurven gleichen Druckes für $p = 25,\ 1,\ 0{,}2$ und $0{,}1$ at wurden dadurch gewonnen, daß auf den Kurven gleichen Dissoziationsgrades, z. B. auf der Kurve $\alpha = 0{,}1$, die zu dem jeweiligen Dissoziationsgrad (z. B. 0,1) und dem jeweiligen Druck (z. B. 0,2 at) gehörigen Temperaturen nach dem in Abschn. 54 angegebenen graphischen Verfahren bestimmt wurden. Durch Verbindung der Punkte gleichen Druckes (z. B. 0,2 at) auf den verschiedenen Kurven $\alpha = \text{konst.}$ ergaben sich die eingetragenen Linien gleichen Druckes. Sie nehmen den in Abschn. 54 Fig. 110 angegebenen allgemeinen Verlauf. Der Übergang in den Zustand fast vollständiger Dissoziation liegt oberhalb 3000^0 und fällt daher über das Blatt. Solange die spezifischen Wärmen in diesem Gebiet unbekannt sind, ist die Festsetzung der Tafel über 3000^0 hinaus nicht mit Sicherheit möglich. Schon bei 3000^0 sind die Versuchsgrundlagen noch nicht durchaus sicher.

Die Kurven gleichen Raumes werden in folgender Weise gewonnen. Aus

$$p v = R_{CO_2} \cdot T \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$$

folgt

$$v = \frac{R_{CO_2} \cdot T \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)}{p}$$

als Raum von 1 kg der dissoziierenden CO_2.

Das Gewicht der Masse von 1 cbm $0^0\,760$ ist $m_{CO_2}/22{,}4$ kg daher der Raum dieser Masse im Zustand p, T, α

$$V = \frac{m_{CO_2}}{22{,}4} \cdot R_{CO_2} \cdot \frac{T}{p} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)$$

$$= \frac{848}{22{,}4} \cdot \frac{T}{p} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \text{ cbm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Für einen bestimmten Wert von V ist somit

$$\frac{T}{p} = \frac{22{,}4}{848} \frac{V}{1 + \frac{\alpha}{2}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

also der Wert T/p nur noch abhängig vom Dissoziationsgrad α. Will man daher auf einer der Tafelkurven (z. B. $\alpha = 0{,}1$) den Punkt, der zum Volumen V (z. B. $V = 10$ cbm) gehört, so hat man zunächst nach Gl. 4 den zugehörigen Wert T/p zu errechnen. Andererseits gilt aber, wenn man die Gleichung des Dissoziationsgleichgewichts auf beiden Seiten mit T dividiert:

$$\frac{K_{pT}}{T} = \frac{p}{T} \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

also

$$\log K_{pT} - \log T = \log \frac{p}{T} + \log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Trägt man daher in die Kurve der $\log K_{pT}$ noch die Kurve $\log T$ ein, wie in Fig. 111 Abschn. 55 geschehen, und errechnet andererseits den Wert der rechten Seite von Gl. 6 für das bekannte T/p und α, so kann man mit diesem Wert im Zirkel aus Fig. 111 die unbekannte, zu α und T/p gehörige Temperatur ermitteln, indem man die zwischen der $\log K_p$ und der $\log T$-Kurve liegende Ordinatenstrecke aufsucht, die gleich der im Zirkel befindlichen Strecke ist. In dieser Weise sind die Tafelkurven $V = 10$ und $V = 1$ gezeichnet worden. Auch diese Kurven haben den in Abschn. 55 angegebenen allgemeinen Charakter.

Die Fortsetzung der Kurven $p =$ konst. und $V =$ konst. nach unten, in das Gebiet der unmerklich dissoziierten CO_2, ergibt sich wie folgt. Der Verlauf der Kurven $p =$ konst. und $v =$ konst. der reinen Kohlensäure ist aus der Feuergastafel IV (oder aus der Zahlentafel Abschn. 62) bekannt. Die Kurven für verschieden hohe Drücke, z. B. $p = 25$, $p = 1$, 0,2, 0,1 sind identisch, jedoch gegeneinander in der Richtung der Abszissenachse verschoben um die Strecken (Gl. 13 Abschn. 62):

$$a = -0{,}20405 \log \frac{p}{p_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Von der Kurve für $p = 1$ at ausgehend kann man daher die Kurven für die anderen Drücke leicht auftragen. Die Lage der Kurven $V =$ konst. zu den Kurven $p =$ konst. in diesem Gebiet ergibt sich wie folgt.

Aus der Zustandsgleichung für 1 kg CO_2

$$pv = RT$$

folgt für $m/22{,}4$ kg das Volumen

$$V = \frac{RT \cdot m}{22{,}4 \cdot p} = \frac{848}{22{,}4} \cdot \frac{T}{p} \quad (p \text{ in kg/qm}).$$

Also ist z. B. für $V = 1$ cbm

$$\frac{T}{p} = \frac{10000 \cdot 22{,}4}{848} \quad (p \text{ in at}).$$

Daher wird z. B. für die Temperatur $T = 900 + 273$ der zugehörige Druck

$$p = 4{,}42 \text{ at}.$$

Die Kurve $V = 1$ schneidet also die Kurve $p = 4{,}42$ in Höhe von 900° C. Man hat daher unter der Schar der Kurven $p =$ konst. diejenige für $p = 4{,}42$ at zu suchen. Durch den Punkt dieser Kurve mit der Temperatur 900° geht die Kurve $V = 1$. Die Kurven $p = 1$ und $V = 1$ sind also in Höhe von 900° gegeneinander um das Stück

$$a_1 = -0{,}204\,05 \log 4{,}42$$

verschoben. Damit kann in das Bild der Kurven $p =$ konst. die Kurve $V = 1$ eingetragen werden. Andere Kurven $V =$ konst. sind gegen $V = 1$ verschoben um

$$b = 0{,}204\,05 \log \frac{V}{V_0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

mit $V_0 = 1$. Man zeichnet nun die ganze Kurvenschar $p = 25$, $V = 1$ cbm, $p = 1$ at, $V = 10$ cbm, $p = 0{,}2$, $p = 0{,}1$ auf Pauspapier und bringt sie durch wagrechtes Verschieben zum Anschluß an die aus dem Dissoziationsgebiet ankommenden Kurven für die gleichen Drücke und Räume. Alle gleich benannten Kurven beider Gebiete müssen sich gleichzeitig aneinander schließen, wie es in Fig. 114 der Fall ist. Unterhalb der Linie $\alpha = 0{,}001$ ($^1/_{10}$ % Dissoziation) unterscheiden sich die wahren Kurven nicht mehr merklich von den dissoziationsfreien und alle Anschlüsse ergeben sich zwanglos.

Man erkennt nunmehr, daß z. B. bei einem Druck von 1 at von etwa 1600° ab die Entropiekurve gleichen Drucks sich rasch von dem dissoziationsfreien Verlauf entfernt und schon bei 1800° einen völlig verschiedenen Charakter angenommen hat. Man kann somit für reine Kohlensäure die gewöhnliche Entropietafel oberhalb 1600° nicht mehr verwenden. Ist die Kohlensäure durch ein neutrales Gas, z. B. durch Stickstoff verdünnt, so wird die Grenze höher liegen. Bestimmtere Angaben lassen sich jedoch nur aus einer entsprechend gezeichneten Entropietafel für die verdünnte Kohlensäure entnehmen.

Mittels Fig. 114 können nun z. B. adiabatische Zustandsänderungen genau so verfolgt werden wie in den gewöhnlichen Entropietafeln. Dehnt sich z. B. Kohlensäure von 25 at Druck und 2350° adiabatisch bis 1 at aus, Strecke ab, so fällt die Temperatur auf 1730° und der anfängliche Dissoziationsgrad von rd. 8% auf 1,7%. Für die Raumänderung folgt wegen

$$\frac{pv}{p_0 v_0} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1+\frac{\alpha}{2}}{1+\frac{\alpha_0}{2}},$$

$$\frac{v}{v_0} = 25 \cdot \frac{1730+273}{2350+273} \cdot \frac{1+0{,}0085}{1+0{,}04} = 18{,}6.$$

Über den Verlauf der p, v-Kurve vgl. Fig. 118.

58. Dissoziierende Gemische mit chemisch indifferenten Beimengungen.

(Verdünnte dissoziierende Gemische.)

In den Feuerungen und Verbrennungskraftmaschinen ist die Kohlensäure, da zur Verbrennung atmosphärische Luft dient, stets mit erheblichen Mengen von Stickstoff vermischt. Ist die Kohlensäure, bei hinreichend hoher Temperatur, teilweise dissoziiert, so besteht das Feuergasgemisch aus Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff. Es fragt sich nun zunächst, wie in diesem Falle der Dissoziationszustand der Kohlensäure unter der Voraussetzung, daß der Stickstoff sich chemisch indifferent verhält, vom Druck p und der Temperatur T des Gemisches abhängt. Unter dem Dissoziationsgrad (α) ist das Verhältnis zu verstehen, in welchem das Gewicht der freien CO und O_2 zusammen zu dem Gewicht von CO_2, CO und O_2 zusammen (also ohne N_2) steht, ebenso wie beim unverdünnten Gemisch. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß für den Dissoziationszustand der CO_2 im verdünnten Gemisch die gleichen Gesetze des chemischen Gleichgewichts gelten, wie im nicht verdünnten, wenn man nur mit den Teildrücken p_{CO_2}, p_{CO} und p_{O_2} der dissoziierenden Bestandteile rechnet. Näher begründet ist dieses nach dem Daltonschen Gesetz für Gasmischungen zu erwartende Verhalten durch die Darlegungen in Abschn. 33.

Für die Teildrücke gilt also insbesondere die Gleichung des chemischen Gleichgewichts (Abschn. 48):

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Da nun aber im verdünnten Gemisch die Teildrücke bei dem gleichen Gesamtdruck p andere und zwar kleinere Werte besitzen als im nicht verdünnten, so ist bei einer bestimmten Temperatur T der Dissoziationsgrad α ein anderer, und zwar größer als im nicht verdünnten. Zur Bestimmung des zu gegebenen Werten von p und T

gehörigen Wertes α ist es zunächst erforderlich, die Teildrücke durch den Dissoziationsgrad auszudrücken. Das verdünnte Gemisch sei derart zusammengesetzt, daß beim Dissoziationsgrad $\alpha = 0$ auf 1 cbm CO_2 eine Menge von b cbm des indifferenten Gases (N_2) von gleichem Druck und gleicher Temperatur kommt, Fig. 115a. Im vollständig dissoziierten Zustand sind dann statt 1 cbm CO_2 im Gemisch 1 cbm CO und $^1/_2$ cbm O_2 enthalten, Fig. 115b. Die Teildrücke sind daher in diesem Zustand

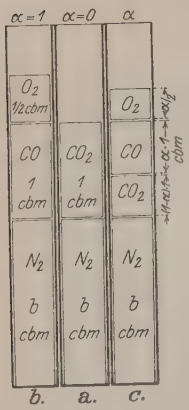


Fig. 115.

$$p_b = p \cdot \frac{b}{1 + \frac{1}{2} + b} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

$$p_{CO} = p \cdot \frac{b}{1 + \frac{1}{2} + b} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

$$p_{O_2} = p \cdot \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2} + b}, \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

während im Anfangszustand ($\alpha = 0$)

$$p_b = p \cdot \frac{b}{1 + b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

und

$$p_{CO_2} = p \cdot \frac{1}{1 + b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

ist.

Bei vollständiger Dissoziation ($\alpha = 1$) ist also nach Gl. 2 der Teildruck des Stickstoffs kleiner als im nicht dissoziierten Zustand (Gl. 5) und er nimmt mit abnehmender Dissoziation allmählich bis auf den Wert nach Gl. 5 zu.

Im Zustande der teilweisen Dissoziation, wobei von 1 kg CO_2 α kg zersetzt sind, nimmt die in dem Gemisch enthaltene CO_2 nur noch $(1 - \alpha) \cdot 1$ cbm ein, das CO dagegen $\alpha \cdot 1$ cbm, und der Sauerstoff $\frac{1}{2}\alpha \cdot 1$ cbm, Fig. 115c. Der Gesamtraum des Gemisches beim Dissoziationsgrad α ist daher

$$1 - \alpha + \alpha + \tfrac{1}{2}\alpha + b = 1 + \tfrac{1}{2}\alpha + b \text{ cbm}$$

und die Teildrücke sind

$$p_b = p \cdot \frac{b}{1 + \frac{1}{2}\alpha + b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

$$p_{CO} = p \cdot \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha + b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

$$p_{O_2} = p \cdot \frac{\frac{1}{2}\alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha + b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

$$p_{CO_2} = p \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{2}\alpha + b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

In Fig. 116 sind die Teildrücke als Ordinaten zu den Werten von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 1$ als Abszissen dargestellt, und zwar für den Wert $b = 79/21$, wie er bei einem durch Verbrennung von reinem Kohlenstoff mit der theoretischen Luftmenge entstandenen Feuergas besteht.

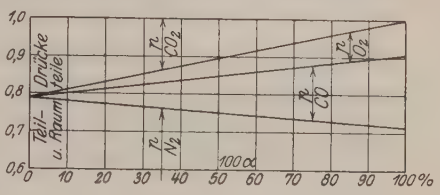


Fig. 116.

Wenn nun dieses Gemisch z. B. bei dem unveränderlichen Druck von 1 at durch Erhitzung allmählich dissoziiert wird, so nimmt die Summe aller Teildrücke $(1 - p_b)$ von 0,21 p bei $\alpha = 0$ bis auf 0,285 p bei $\alpha = 1$ zu. Bei $\alpha = 0{,}5$ beträgt sie 0,25 p. Bei einem nicht verdünnten Gemisch bleibt dagegen diese Summe bei allen Dissoziationsgraden unverändert (gleich dem Gesamtdruck p). Daraus folgt z. B., daß die Zustandsänderung des verdünnten Gemisches bei gleichbleibendem Druck nicht identisch ist mit der gleichen Zustandsänderung des nicht verdünnten Gemisches, weil der Dissoziationsgrad außer von der Temperatur noch vom Druck der dissoziierenden Bestandteile abhängt, der sich im ersteren Falle mit der Temperatur ändert, im letzteren dagegen nicht.

Mit den Teildrücken nach Gl. 7 bis 10 geht nun Gl. 1 über in

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 [2(1+b)+\alpha]} \quad \ldots \quad (11)$$

Diese Gleichung tritt für die verdünnten Gemische an die Stelle von Gl. 12 Abschn. 48, sie geht mit $b = 0$ in diese über. Für $b = 4$ wird z. B.

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (10+\alpha)} \quad \ldots \quad (11\,a)$$

Die Summe der Teildrücke aller dissoziierenden Bestandteile ist als Summe der Beträge Gl. 8, 9 und 10

$$p' = p \cdot \frac{2+\alpha}{2(1+b)+\alpha} \quad \ldots \quad (12)$$

Führt man diesen Wert in Gl. 11 ein, so wird

$$K_p = p' \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} \quad \ldots \quad (12\,a)$$

Wenn man also mit p' rechnet, so wird die Gleichung des Dissoziationsgleichgewichts für das verdünnte Gemisch identisch mit derjenigen für das nicht verdünnte, wie es sein muß. Die Dissoziationstafel Fig. 106 bleibt daher auch für beliebig verdünnte Gemische gültig, wenn man nur unter den dort als Abszissen aufgetragenen Drücken die Summe aller Teildrücke der dissoziierenden Bestandteile versteht. Man kann z. B. der Figur entnehmen, welcher Dissoziationsgrad (ungefähr) in dem oben erwähnten Feuergas mit ursprünglich 21 Raumteilen CO_2 bei einer beliebigen Temperatur besteht, wenn man die zu den Abszissen 0,21 bis 0,25 at gehörigen Ordinaten auf den Kurven der jeweiligen Temperatur bestimmt.

Genau erhält man die Werte von α, die zu der Temperatur T und dem Gesamtdruck p gehören, indem man, ähnlich wie in Fig. 109

Abschn. 54 gemäß Gl. 11 die Werte der Funktion

$$\log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,[2\,(1+b)+\alpha]}$$

als Ordinaten zu α als Abszissen aufträgt, Fig. 117). Trägt man in diese Figur noch eine Parallele mit der α-Achse im Abstand $\log p$ auf (p in at), so kann man für diesen Druck den Wert α bei der Temperatur T ermitteln, indem man $\log K_{pT}$ aus Fig. 111 entnimmt

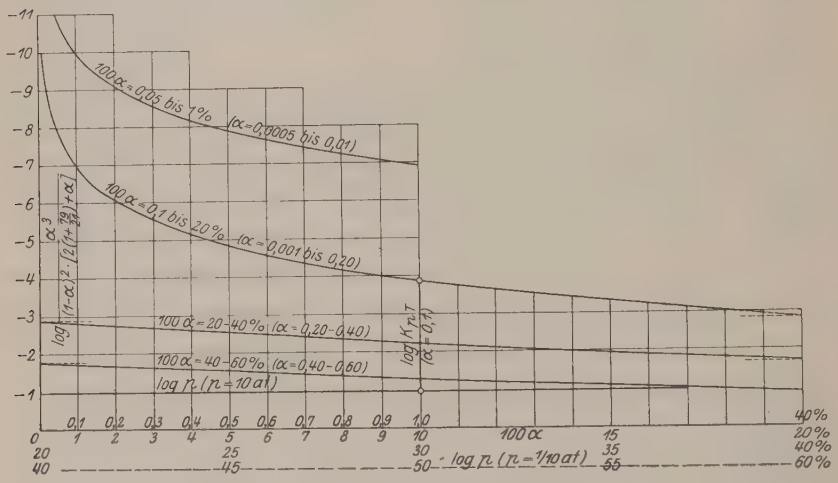


Fig. 117.

und in Fig. 117 die Abszisse α mit dem Zirkel sucht, bei welcher das zwischen der Kurve und der $\log p$-Parallelen liegende Ordinatenstück gleich $\log K_{pT}$ ist. Fig. 117 ist maßstäblich für $b = 79/21$ gezeichnet.

Für unbeschränkt kleine Änderungen der Zustandsgrößen p, T und α ergibt Gl. 11 durch Differentiation, wenn man zunächst

$$\ln K_p = \ln p + \ln \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,[2\,(1+b)+\alpha]} \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

bildet,

$$d \ln K_p = \frac{dp}{p} + d \ln \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,[2\,(1+b)+\alpha]} \quad . \quad . \quad (14)$$

und wegen

$$d \ln K_p = \frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal}} \frac{dT}{T^2},$$

$$\frac{W_p}{\mathfrak{R}_{cal}} \frac{dT}{T^2} = \frac{dp}{p} + 6 \cdot \frac{1 + b\left(1 - \frac{\alpha}{3}\right)}{\alpha(1-\alpha)\,[2\,(1+b)+\alpha]} \cdot d\alpha \quad . \quad . \quad (15)$$

Mit $b = 0$ geht diese Gleichung in diejenige der unverdünnten Gemische über (Abschn. 51, Gl. IIc). Sie gilt in dieser Form nur für Reaktionen nach dem Schema der CO_2 und H_2O-Dissoziation. Allgemeiner wird gemäß Abschnitt 48 Gl. 12a und 17

$$\frac{W_p}{\Re_{cal}} \frac{dT}{T^2} = \nu \cdot \frac{dp}{p} + d \ln \varphi(\alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Die allgemeine Zustandsgleichung (Gasgleichung) des verdünnten Gemisches folgt, wie beim unverdünnten Gemisch (Abschn. 49), indem man in der Gasgleichung für 1 kg Gemisch

$$pv = RT = \frac{848}{m} T$$

für m das mittlere Molekulargewicht entsprechend dem jeweiligen Dissoziationszustand einführt. Mit $\mathfrak{v}_1$, $\mathfrak{v}_2$, $\mathfrak{v}_3$ ... als Raumanteilen der Einzelgase, deren Beträge gleich den verhältnismäßigen Teildrücken sind, wird wegen

$$m = m_1 \mathfrak{v}_1 + m_2 \mathfrak{v}_2 + m_3 \mathfrak{v}_3 + \ldots$$

mit Gl. 7 bis 10

$$m(1 + \tfrac{1}{2}\alpha + b) = m_b \cdot b + m_{CO} \cdot \alpha + m_{O_2} \cdot \tfrac{1}{2}\alpha + m_{CO_2}(1 - \alpha)$$

oder mit

$$m_{CO} + \tfrac{1}{2} m_{O_2} = m_{CO_2}$$

$$m = \frac{m_b \cdot b + m_{CO_2}}{1 + \tfrac{1}{2}\alpha + b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Damit wird

$$pv = \frac{848}{m_{CO_2} + m_b \cdot b} \cdot T \cdot \left(1 + b + \frac{\alpha}{2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Die Wärmegleichung für 1 kg verdünntes Gemisch lautet wie in Abschn. 50

$$dQ = c_p dT + dQ_i - A v dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Hierin ist, wenn mit g_b, g_{CO}, g_{O_2} und g_{CO_2} die Gewichtsanteile der Bestandteile bezeichnet werden,

$$c_p = g_b \cdot c_{pb} + g_{CO} \cdot c_{pCO} + g_{O_2} \cdot c_{pO_2} + g_{CO_2} \cdot c_{pCO_2} \quad . \quad . \quad (20)$$

Darin ist, da sich die spezifischen Gewichte der Bestandteile wie deren Molekulargewichte verhalten,

$$g_b = \frac{\mathfrak{v}_b \cdot m_b}{m} = \frac{m_b \cdot b}{m_{CO_2} + b \cdot m_b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Da die dissoziierenden Bestandteile zusammen $1 - g_b$ kg wiegen, so enthält das Gemisch $(1 - \alpha)(1 - g_b)$ kg CO_2 und $\alpha(1 - g_b)$ kg Gemisch von 1 Raumteil CO mit $^1/_2$ Raumanteil O_2. Damit wird aus Gl. 20

$$c_p = g_b \cdot c_{pb} + \alpha(1 - g_b) c_{p(CO+O)} + (1 - \alpha)(1 - g_b) \cdot c_{pCO_2} \quad . \quad (22)$$

Für dQ_i ergibt sich folgender Wert. Wenn α um $d\alpha$ steigt, so würden in 1 kg eines unverdünnten Gemisches $d\alpha$ kg CO_2 zersetzt werden. Nun sind in 1 kg des verdünnten Gemisches nur $(1 - g_b)$ kg dissoziierendes Gemisch enthalten. Somit werden, wenn α und $d\alpha$ wächst, auch nur $(1 - g_b)\,d\alpha$ kg CO_2 zersetzt. Mit W_p als Wärmetönung der Reaktion

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + W_p,$$

wobei

$$M = 2 \cdot m_{CO_2} \text{ kg Kohlensäure}$$

umgesetzt werden, ist somit

$$dQ_i = (1 - g_b)\frac{W_p}{M}\,d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

und die Wärmegleichung lautet daher

$$dQ = c_p\,dT + (1 - g_b)\frac{W_p}{M}\,d\alpha - A v\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Für die Entropieänderung folgt hieraus

$$dS = \frac{dQ}{T} = c_p\frac{dT}{T} + (1 - g_b)\frac{W_p}{M}\frac{d\alpha}{T} - \frac{A v\,dp}{T} \quad . \quad . \quad (25)$$

Für die Darstellung im Entropie-Temperaturdiagramm empfiehlt es sich, wie beim unverdünnten Gemisch, nicht 1 kg, sondern die Masse von 1 cbm 0^0 760 mm des verdünnten Gemisches aus nicht dissoziierter CO_2 mit der b-fachen räumlichen Menge des indifferenten Gases zugrunde zu legen. Das Molekulargewicht dieses Gemisches ergibt sich aus Gl. 17 mit $\alpha = 0$ zu

$$m_0 = \frac{m_b \cdot b + m_{CO_2}}{1 + b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

und da m_0 kg bei 0^0 760 mm 22,4 cbm einnehmen, so ist das Gewicht von 1 cbm des Gemisches gleich $m_0/22{,}4$ kg. Die Entropieänderung dieser Gewichtsmenge ist das $m_0/22{,}4$-fache des Ausdrucks Gl. 25; also gilt für die Änderung der Entropie ($\mathfrak{S}$) von 1 cbm 0^0 760 mm

$$22{,}4 \cdot d\mathfrak{S} = m_0 c_p\frac{dT}{T} + m_0\,(1 - g_b)\frac{W_p}{M}\frac{d\alpha}{T} - m_0\frac{A v\,dp}{T} \quad . \quad . \quad (27)$$

Im 1. Glied rechts wird mit Gl. 21, 22 und 26

$$m_0 c_p = \frac{b}{1+b}\,m_b \cdot c_{p_b} + \frac{\alpha}{1+b}\,m_{CO_2} \cdot c_{p_{CO+O}} + \frac{1-\alpha}{1+b} \cdot m_{CO_2} \cdot c_{p_{CO_2}} \quad (28)$$

Ersetzt man im 2. Glied dieses Ausdrucks m_{CO_2} durch den gleich großen Wert $\frac{3}{2}\,m_{CO+O}$ mit m_{CO+O} als mittlerem Molekulargewicht der Mischung von 1 Raumteil CO und $^1/_2$ Raumteil O_2, so wird in diesem Glied

$$m_{CO_2} \cdot c_{p_{CO+O}} = \frac{3}{2}\,m_{CO+O} \cdot c_{p_{CO+O}} = \frac{3}{2}\,(m c_p)_{2\,atom}.$$

Sofern der indifferente Bestandteil des Gemisches ein zweiatomiges Gas ist (N_2), kann in Gl. 28 ferner gesetzt werden

$$m_b \cdot c_{p_b} = (m c_p)_{2\,atom},$$

und man erhält mit allen diesen Werten für Gl. 28

$$m_0 c_p = \frac{b}{1+b}\cdot(m c_p)_{2\,\text{atom}} + \frac{3}{2}\frac{\alpha}{1+b}(m c_p)_{2\,\text{atom}} + \frac{1-\alpha}{1+b}\cdot(m c_p)_{CO_2} = C_p \quad (29)$$

Mit den durch die 3 Glieder der rechten Seite dieses Ausdrucks dargestellten Anteilen beteiligen sich N_2, $CO + O$ und CO_2 an der spezifischen Wärme und demgemäß auch an der Änderung des physikalischen Wärmeinhalts und des physikalischen Anteils der Entropie.

Im 2. Glied der Gl. 27 folgt mit Gl. 26 und 21 und dem obigen Wert von M

$$\frac{m_0(1-g_b)}{M} = \frac{1}{2(1+b)}.$$

Für das 3. Glied in Gl. 27 folgt endlich mit Gl. 26 und dem Wert von v/T aus Gl. 18

$$\frac{m_0 A v\,dp}{T} = 848\,A\,\frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b}\cdot\frac{dp}{p}.$$

Mit allen diesen Werten geht Gl. 27 über in

$$22{,}4\cdot d\mathfrak{S} = \left[\frac{b}{1+b}(m c_p)_{2\,\text{atom}} + \frac{3}{2}\frac{\alpha}{1+b}(m c_p)_{2\,\text{atom}} + \frac{1-\alpha}{1-b}(m c_p)_{CO_2}\right]\frac{dT}{T} +$$

$$+\frac{1}{1+b}\frac{W_p}{2}\frac{d\alpha}{T} - \Re_{cal}\frac{dp}{p}\frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (30)$$

Aus diesem für beliebige Zustandsänderungen gültigen Ausdruck für die Entropie folgt (mit der Abkürzung C_p) die Zustandsänderung mit gleichbleibender Dissoziation mit $d\alpha = 0$:

$$d\mathfrak{S} = C_p\frac{dT}{T} - \frac{\Re_{cal}}{22{,}4}\frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b}\frac{dp}{p} \quad \ldots \quad (31)$$

Setzt man hierin den Wert von dp/p aus Gl. 14 mit $d\alpha = 0$ ein,

$$\frac{dp}{p} = d\ln K_p,$$

so wird

$$d\mathfrak{S} = C_p\frac{dT}{T} - \frac{\Re_{cal}}{22{,}4}\frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b}d\ln K_p \quad \ldots \quad (32)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen T und T_0, K_{pT} und K_{pT_0} folgt hieraus

$$(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_\alpha = \int_{T_0}^{T} C_p\frac{dT}{T} - \frac{4{,}571}{22{,}4}\cdot\frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b}(\log K_{pT} - \log K_{pT_0}). \quad (33)$$

Hierin ist das 1. Glied rechts, ähnlich wie beim unverdünnten Gemisch, die Summe der Werte

$$\left[\frac{b}{1+b}+\frac{3}{2}\frac{\alpha}{1+b}\right](\mathfrak{S}-\mathfrak{S}_0)_{p,\,2\,\mathrm{atom}}+\frac{1-\alpha}{1+b}(\mathfrak{S}-\mathfrak{S}_0)_{p,\,CO_2},$$

worin die Werte $(\mathfrak{S}-\mathfrak{S}_0)_{p,\,2\,\mathrm{atom}}$ und $(\mathfrak{S}-\mathfrak{S}_0)_{p,\,CO_2}$ der Entropietafel der dissoziationsfreien Gase (Tafel IV, Anhang) oder der Zahlentafel Abschn. 62 zu entnehmen sind.

Für die isothermische Zustandsänderung folgt mit $dT=0$ aus Gl. 30

$$22{,}4\,d\mathfrak{S}=\frac{1}{1+b}\frac{W_p}{2T}d\alpha-\Re_{cal}\frac{1+b+\frac{\alpha}{2}}{1+b}\frac{dp}{p} \quad . \; . \; (34)$$

Darin ist nach Gl. 15 mit $dT=0$

$$\frac{dp}{p}=-6\cdot\frac{1+b\left(1-\frac{\alpha}{3}\right)}{\alpha(1-\alpha)\cdot[2(1+b)+\alpha]}\cdot d\alpha, \quad . \; . \; (35)$$

womit Gl. 34 übergeht in

$$22{,}4\,d\mathfrak{S}=\frac{1}{1+b}\frac{W_p}{2T}d\alpha+\frac{3\,\Re_{cal}}{1+b}\cdot\frac{1+b\left(1-\frac{\alpha}{3}\right)}{\alpha(1-\alpha)}\cdot d\alpha \; . \; (36)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen α und α_0 folgt hieraus

$$(\mathfrak{S}-\mathfrak{S}_0)_T=\frac{1}{22{,}4\,(1+b)}\frac{W_p}{2T}(\alpha-\alpha_0)+\frac{3\,\Re_{cal}}{22{,}4\,(1+b)}\int_{\alpha_0}^{\alpha}\frac{1+b\left(1-\frac{\alpha}{3}\right)}{\alpha(1-\alpha)}d\alpha \quad . \; . \; (37)$$

Für das Integral rechts folgt durch Zerlegung

$$\int\frac{1+b}{\alpha(1-\alpha)}d\alpha-\frac{b}{3}\int\frac{d\alpha}{1-\alpha}=(1+b)\ln\frac{\alpha}{1-\alpha}+\frac{b}{3}\ln(1-\alpha)$$
$$=(1+b)\cdot\ln\alpha-\left(1+\tfrac{2}{3}b\right)\ln(1-\alpha) \quad . \; . \; (38)$$

Hiermit wird aus Gl. 37

$$(\mathfrak{S}-\mathfrak{S}_0)_T=\frac{1}{22{,}4\,(1+b)}\frac{W_p}{2T}(\alpha-\alpha_0)+\frac{3\cdot 4{,}571}{22{,}4\cdot(1+b)}\cdot\left[\log\frac{\alpha}{\alpha_0}+\frac{1+\frac{2}{3}b}{1+b}\log\frac{1-\alpha_0}{1-\alpha}\right]. \quad (39)$$

Mit Hilfe der Gl. 33 und 39 können nun in gleicher Weise, wie in Abschn. 57, auch für die verdünnten Gemische die Linien

gleichen Dissoziationsgrades α und weiterhin auch Linien gleichen Druckes und Raumes im $T-S$-Diagramm aufgetragen werden, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt ist.

59. Entropie-Temperatur-Tafel des dissoziierenden Gemisches aus 21 Raumteilen Kohlensäure und 79 Raumteilen Stickstoff (Feuergas des Kohlenstoffs).

Wenn Kohlenstoff mit der theoretischen Luftmenge verbrannt wird, so entsteht ein Feuergas mit 21 Raumteilen CO_2 und 79 Raumteilen N_2, also verdünnte Kohlensäure im Sinne des vorigen Abschnitts. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Verbrennungstemperatur so niedrig ist, daß die Kohlensäure nicht in merkbarem Grade dissoziieren kann. Die Höhe der Verbrennungstemperatur hängt nun wesentlich mit von der Anfangstemperatur der Luft ab. Man kann sich aber immer die Luft so hoch vorgewärmt denken — z. B. auf 900°, 1000°, 1200°, oder mehr — daß die Kohlensäure in beliebig hohem Grade dissoziiert. Dann folgen die Zustandsänderungen, z. B. die adiabatische oder die isothermische Ausdehnung oder Verdichtung des gespannten Feuergases, den Gesetzen der verdünnten dissoziierenden Gemische, Abschn. 58. Wenn nun schon bei den nicht verdünnten dissoziierenden Gemischen diese chemisch-physikalischen Zustandsänderungen in analytischer Form zum Teil nur umständlich oder annähernd, zum Teil überhaupt nicht darstellbar sind, so gilt dies in noch erhöhtem Grade für die verdünnten dissoziierenden Gemische. Dagegen ist eine vollständige und genaue Darstellung beliebiger Zustandsänderungen auch für die verdünnten Gemische mittels der Entropie-Temperatur-Tafel möglich, da diese nach den im vorigen Abschnitt entwickelten Gesetzmäßigkeiten unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Umstände in ganz entsprechender Weise, wie in Abschn. 58 die Tafel für die nicht verdünnten Gemische aufgetragen werden kann.

Als Grundlage für die Aufzeichnung dienen die Beziehungen Gl. 33 Abschn. 58 für die Zustandsänderung mit gleichbleibender Dissoziation und Gl. 39 für die isothermische Zustandsänderung. Man geht wieder von einem beliebigen Anfangszustand aus, z. B. von $\alpha = 0{,}1$ und $t = 1800^0$ wie in Fig. 114, für den $S_0 = 0$ gesetzt wird. Von da aus trägt man wie in Abschn. 57 zuerst die Teilbeträge der Entropieänderung, die dem rein physikalischen Teil der Zustandsänderung $\alpha = \text{konst.} = 0{,}1$ entsprechen (1. Glied von Gl. 33) für die Temperaturen von $1800-3000^0$ aufwärts und von 1800^0 bis 900^0 abwärts auf. Von den Punkten dieser Linie aus werden alsdann bei den genannten Temperaturen die dem 2. Glied von Gl. 33 entsprechenden Teilbeträge der Entropie abgetragen, wodurch die stärker ausgezogene Kurve $\alpha = 0{,}1$ in Tafel V entsteht. Von den Punkten dieser Kurve aus können nun beliebige weitere Kurven $\alpha = \text{konst.}$ (in Tafel V von $\alpha = 0{,}001$ bis $0{,}90$) eingetragen werden, indem man für jede der Temperaturen nach Gl. 39 Abschn. 58 die Entropieänderungen ermittelt, die einer isothermischen Ausdehung von $\alpha = 0{,}1$ bis zu dem jeweiligen Dissoziationsgrad zukommen. In Tafel V ist dies für das eingangs erwähnte Feuergas maßstäblich durchgeführt. Um in das so gewonnene Netz der Linien $\alpha = \text{konst.}$ noch Linien gleichen Druckes ($p = \text{konst.}$) und gleichen Raumes ($V = \text{konst.}$) einzutragen, hat man in ganz entsprechender Weise wie

in Abschn. 57 vorzugehen, indem man auf den Linien $\alpha = \text{konst.}$ die Punkte aufsucht, die bestimmten Drücken (z. B. $p = 1$, 10, 25 at) entsprechen, und dann die Punkte gleichen Druckes miteinander verbindet. Die einzelnen Punkte findet man, indem man für das jeweilige α den Wert der Funktion auf der rechten Seite von Gl. 11 Abschn. 58 errechnet (oder der Fig. 117 mit dem Zirkel entnimmt) und dann in dem K_p, T-Diagramm (Fig. 111) die zugehörige Temperatur aufsucht. So sind in Tafel V die Linien für $p = 40$, 25, 10, 5, 1 und 0,1 at abs. entstanden. Sie nehmen zwar ebenfalls den allgemeinen in Abschn. 54 angegebenen Verlauf, jedoch weichen sie im einzelnen sehr weit von den entsprechenden Linien des nicht verdünnten Gemisches in Fig. 114 ab. Auch die Linien $V = \text{konst.}$ werden nach einer ähnlichen Überlegung gewonnen wie in Abschn. 57. Aus Gl. 18 Abschn. 58 folgt zunächst das Volumen von 1 kg des verdünnten dissoziierenden Gemisches

$$v = \frac{848}{m_{CO_2} + m_b \cdot b} \cdot \frac{T}{p}\left(1 + b + \frac{\alpha}{2}\right),$$

und daraus das Volumen der Masse von 1 cbm 0^0 760 mm, deren Gewicht beträgt

$$\frac{m_0}{22{,}4} = \frac{m_{CO_2} + m_b \cdot b}{(1+b)\cdot 22{,}4}\ \text{kg}$$

$$V = v \cdot \frac{m_0}{22{,}4} = \frac{848}{22{,}4}\,\frac{T}{p}\,\frac{1 + b + \frac{\alpha}{2}}{1+b} \quad \ldots \text{ Gl. 1}$$

Daraus folgt

$$\frac{p}{T} = \frac{848}{22{,}4}\,\frac{2(1+b)+\alpha}{2(1+b)\cdot V}\ (p \text{ in kg/qm}) \quad \ldots \text{ Gl. 2}$$

Für p in kg/qcm ist die rechte Seite dieser Gleichung noch mit 10 000 zu dividieren.

Dividiert man ferner beide Seiten von Gl. 11 Abschn. 58 mit T und nimmt den Logarithmus, so erhält man

$$\log \frac{K_p}{T} = \log \frac{p}{T} + \log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 \cdot [2\cdot(1+b)+\alpha]} \quad \text{Gl. 3}$$

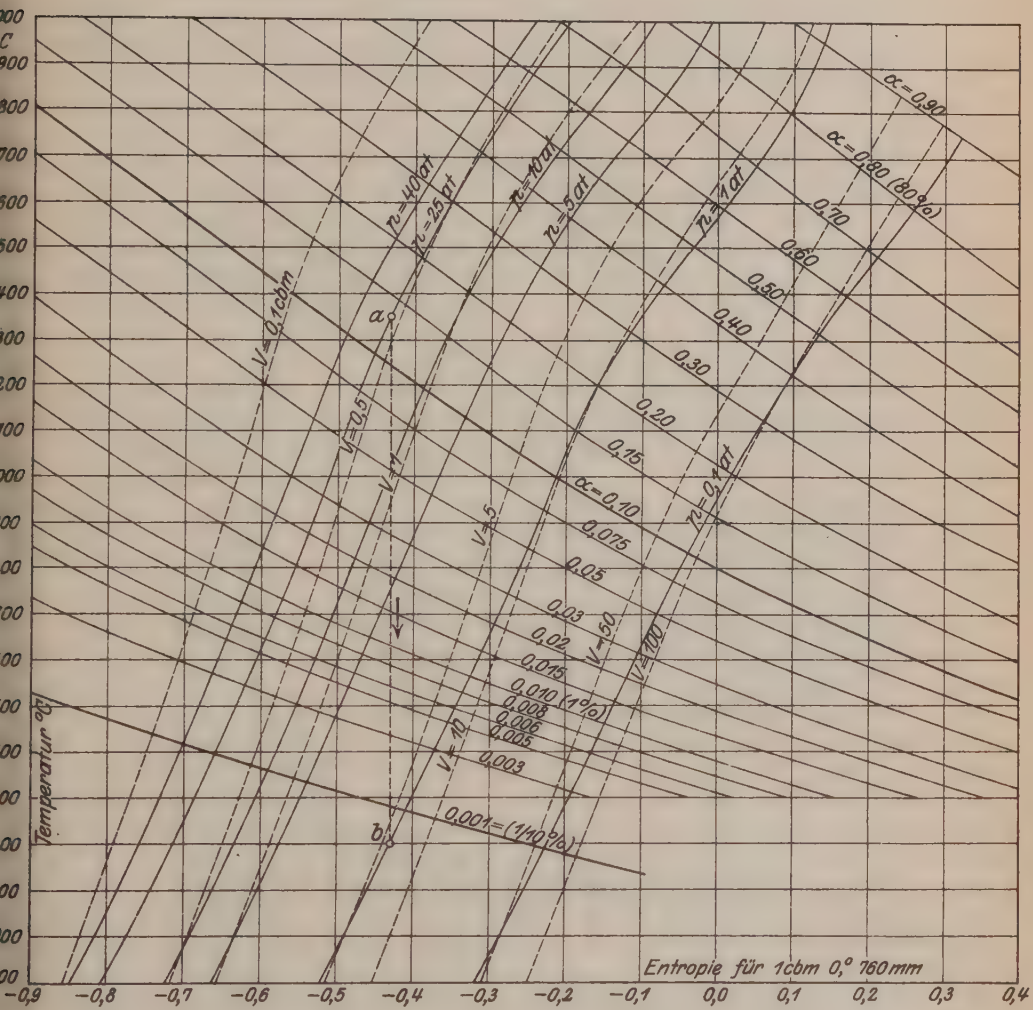
Führt man darin $\log p/T$ nach Gl. 2 (mit p in at) ein, so wird schließlich

$$\log \frac{K_p}{T} = \log \frac{848}{22{,}4 \cdot 2 \cdot (1+b)\cdot V} + \log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2} - \log 10\,000 \quad \text{Gl. 4}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung kann man auf einer beliebigen Kurve $\alpha = \text{konst.}$ der Entropietafel, indem man den Wert der rechten Seite ausrechnet, die Temperatur bestimmen, die zu dem Volumen V (z. B. zu $V = 1$ auf $\alpha = 0{,}1$) gehört. Man hat nur in dem Dia-

Entropie-Temperatur-Tafel

der mit 79 Raumteilen Stickstoff verdünnten dissoziierenden Kohlensäure.



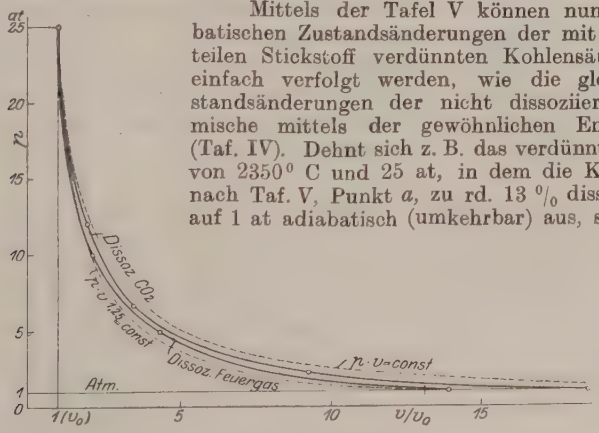
Verlag von Julius Springer in Berlin. Techn.-art. Anstalt von Alfred Müller in Leipzig.

gramm der Kurve log K_p noch die Werte log T einzutragen, wie in Fig. 111 Abschn. 55 schon geschehen, und in diesem Diagramm mit dem Wert der rechten Seite von Gl. 3 im Zirkel das gleich große Ordinatenstück zwischen den Kurven log K_p und log T zu suchen. Die zugehörige Abszisse ist die gesuchte Temperatur T, womit der Punkt V auf der Kurve $\alpha =$ konst. bestimmt ist. So sind in Tafel V die Kurven $V = 0{,}1$, 0,5, 1, 5, 10, 50 und 100 cbm bestimmt worden. Ihrem allgemeinen Charakter nach folgen sie zwar dem in Abschn. 55 angegebenen Verlauf, im einzelnen weichen sie aber von den Linien $V =$ konst. des unverdünnten Gemisches sehr erheblich ab.

Den Anschluß der Tafelkurven nach unten (unterhalb $\alpha = 0{,}001$) an die gewöhnliche Entropietafel findet man ganz entsprechend wie in Abschn. 57 für das unverdünnte Gemisch. Aus Tafel IV oder der Zahlentafel der Entropiewerte in Abschn. 62 kann man leicht die Entropieänderungen bei gleichbleibendem Druck des nicht dissoziierten Gemisches mit 21 Raumteilen CO_2 und 79 Raumteilen zweiatomiger Gase (N_2) ermitteln gemäß

$$(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_p = 0{,}21\,(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p,\,CO_2} + 0{,}79\,(\mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0)_{p,\,2\,atom.}$$

und entsprechend die Entropieänderungen bei gleichbleibendem Raum. So sind die Kurven unterhalb $\alpha = 0{,}001$ gewonnen worden; sie schließen sich tangential an die entsprechenden, aus dem Dissoziationsgebiet kommenden Kurven an.



Mittels der Tafel V können nun die adiabatischen Zustandsänderungen der mit 79 Raumteilen Stickstoff verdünnten Kohlensäure ebenso einfach verfolgt werden, wie die gleichen Zustandsänderungen der nicht dissoziierenden Gemische mittels der gewöhnlichen Entropietafel (Taf. IV). Dehnt sich z. B. das verdünnte Gemisch von 2350° C und 25 at, in dem die Kohlensäure nach Taf. V, Punkt a, zu rd. 13 % dissoziiert ist, auf 1 at adiabatisch (umkehrbar) aus, so fällt die

Fig. 118.

Temperatur bis auf 1200° C (Punkt b) und der Dissoziationsgrad auf weniger als $^1/_{10}$ % Für die Raumänderung folgt wegen Gl. 18 Abschn. 58 mit $b = 79/21$

$$\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1 + b + \frac{1}{2} \cdot \alpha}{1 + b + \frac{1}{2} \cdot \alpha_0} = \frac{25}{1} \cdot \frac{273 + 1200}{273 + 2350} \cdot \frac{1 + \frac{79}{21} + 0{,}0004}{1 + \frac{79}{21} + 0{,}065} = 13{,}9\,.$$

Verglichen mit der adiabatischen Zustandsänderung des unverdünnten Kohlensäure-Gemisches (Beisp. Abschn. 57) fällt also die Temperatur bei der gleichen Druckänderung viel tiefer (auf 1200° statt 1730°), die Dissoziation verschwindet so gut wie vollständig und das Volumen nimmt nur auf das 13,9fache (statt auf das 18,6fache) zu. Fig. 118 zeigt den ganzen Verlauf der Adiabaten zwischen 25 und 1 at für die unverdünnte, sowie für die mit 79 Raumteilen N_2 verdünnte Kohlensäure. Zum Vergleich sind gestrichelt zwei Hyperbeln $p \cdot v = \text{konst.}$ und $p v^{1{,}25} = \text{konst.}$ eingetragen, zwischen denen die beiden Dissoziations-Adiabaten verlaufen.

Auch für beliebige andere Zustandsänderungen kann die Entropietafel ebenso verwendet werden, wie die gewöhnliche Entropietafel der Feuergase. Die in Tafel IV angebrachte Vereinfachung, wobei nur eine Linie $p = \text{konst.}$ und $v = \text{const.}$ erforderlich ist, fällt im Dissoziations-Gebiet allerdings weg. Vielmehr ist für ein Feuergas mit anderem Kohlensäure- oder Stickstoff-Gehalt als oben auch eine besondere Entropietafel erforderlich.

60. Dissoziation der Feuergase des Kohlenstoffs bei überschüssigem Sauerstoff oder Kohlenoxyd (Luftüberschuß oder Luftmangel).

Bei technischen Verbrennungsvorgängen besteht regelmäßig entweder ein mehr oder weniger großer Sauerstoff- bzw. Luftüberschuß oder aber ein Luftmangel. Verbrennung mit der genauen, theoretisch erforderlichen Luftmenge ist ein Grenzfall, der praktisch sehr leicht nach der einen oder anderen Seite überschritten wird. Gerade dieser Grenzfall liegt aber den seitherigen Betrachtungen über die Dissoziationsvorgänge zugrunde, und es ist daher für die Beurteilung des Einflusses der Dissoziation auf die technischen Verbrennungsvorgänge von wesentlicher Bedeutung, welche Veränderung der Dissoziationszustand durch überschüssigen oder mangelnden Sauerstoff erleidet.

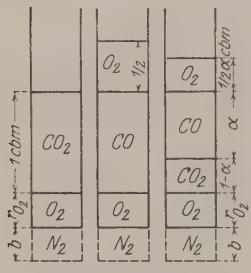


Fig. 119.

Als einfachster Fall werde zunächst ein aus Kohlensäure und Sauerstoff bestehendes, durch Verbrennung von Kohlenstoffstaub oder Kohlenoxyd mit überschüssigem Sauerstoff entstandenes Feuergas betrachtet. Im dissoziationsfreien Zustand enthalte dieses Feuergas auf 1 cbm Kohlensäure r_{O_2} cbm Sauerstoff, Fig. 119, links. Im vollständig dissoziierten Zustand würde es also aus 1 cbm CO und $r_{O_2} + \frac{1}{2}$ cbm Sauerstoff bestehen, Fig. 119, Mitte; beim Dissoziationszustand α, wenn also α Gewichtsteile der Kohlensäure in CO und O_2 dissoziiert sind, aus $1 - \alpha$ cbm CO_2, α cbm CO und $r_{O_2} + \frac{1}{2}\alpha$ cbm O_2, Fig. 119, rechts. Im letzteren Falle betragen somit die Teildrücke, da der Gesamtraum $r_{O_2} + 1 - \alpha + \alpha + \frac{1}{2}\alpha = r_{O_2} + 1 + \frac{1}{2}\alpha$ cbm ist,

$$p_{CO} = p \cdot \frac{\alpha}{r_{O_2} + 1 + \frac{1}{2}\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$p_{O_2} = p \cdot \frac{r_{O_2} + \frac{1}{2}\alpha}{r_{O_2} + 1 + \frac{1}{2}\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$p_{CO_2} = p \cdot \frac{1-\alpha}{r_{O_2} + 1 + \frac{1}{2}\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Mit diesen Teildrücken ergibt die Gleichung des chemischen Gleichgewichts, Gl. 1, Abschn. 48

$$K_p = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

die hier ebenfalls gilt,

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (r_{O_2} + \frac{1}{2}\alpha)}{(1-\alpha)^2 \cdot (r_{O_2} + 1 + \frac{1}{2}\alpha)} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Mit $r_{O_2} = 0$ ergibt sich hieraus, mit $\alpha = \alpha_0$, die frühere Gleichung

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha_0^2}{(1-\alpha_0)^2 \cdot (2+\alpha_0)} \quad \ldots\ldots \quad (5\,a)$$

Aus Gl. 5 kann der zu gegebenen Werten von p und T (bzw. K_p) gehörige Dissoziationsgrad bestimmt werden, rechnerisch jedoch ebensowenig in einfacher Weise, wie früher nach Gl. 5a. Trägt man dagegen, ähnlich wie in Abschn. 58, nachdem man Gl. 5 logarithmiert hat, die Werte

$$\log \frac{\alpha^2 (r_{O_2} + \frac{1}{2}\alpha)}{(1-\alpha)^2 \cdot (r_{O_2} + 1 + \frac{1}{2}\alpha)}$$

als Ordinaten zu α als Abszissen auf, so kann man mit der Strecke $\log (K_p/p)$ im Zirkel (aus Fig. 111) leicht den gesuchten Wert α abstechen. Anstatt dessen kann man auch, um gleichzeitig zu erkennen, wie sich dieser Wert von demjenigen nach Gl. 5a (also ohne O_2-Überschuß) unterscheidet, wie folgt vorgehen. Man schreibt Gl. 5 in der Form

$$\log \frac{K_p}{p} = \log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} + \log \frac{1 + \dfrac{2\, r_{O_2}}{\alpha}}{1 + \dfrac{2\, r_{O_2}}{2+\alpha}} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

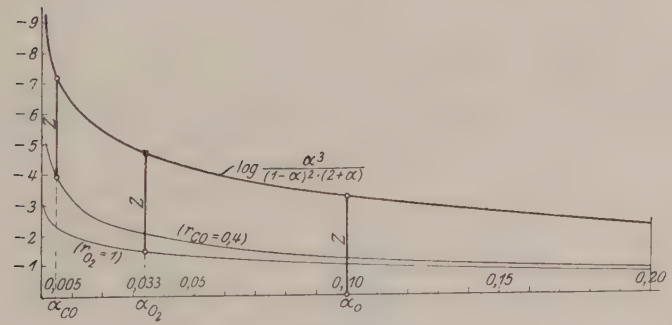


Fig. 120.

indem man aus dem Bruch in Gl. 5 rechts den Bruch im ersten Glied von Gl. 6 heraussetzt und dann logarithmiert. Man trägt nun zunächst die Werte des ersten Gliedes in Gl. 6 rechts wie früher in Fig 109 als Ordinaten zu α als Abszissen auf, Fig. 120. Aus dieser Kurve folgt wie früher der Dissoziations-

grad α_0, indem man die Ordinate aufsucht, die gleich $\log (K_p/p) = Z$ ist. In die gleiche Figur trägt man weiter die Werte des zweiten Gliedes in Gl. 6 rechts als Ordinaten auf, wie z. B. in Fig. 109 für $r_{O_2} = 1$, d. h. $\mathfrak{v}(O_2) = \mathfrak{v}(CO_2)$, ausgeführt ist. Man erhält nun den zum gleichen $\log (K_p/p)$, d. h. zur gleichen Temperatur und zum gleichen Drucke gehörigen Dissoziationsgrad α, indem man das zwischen den beiden Kurven liegende Ordinatenstück aufsucht, das gleich Z ist. So erkennt man z. B. aus Fig. 120, daß der Dissoziationsgrad $\alpha_0 = 0{,}10$ der ohne Überschuß von O_2 dissoziierenden Kohlensäure infolge der Beimischung von O_2 in der Menge $r_{O_2} = 1$ cbm zu 1 cbm CO_2 auf $\alpha = 0{,}033$, also von 10 % auf 3,3 % zurückgeht. Aus dem gegenseitigen Verlauf der beiden Kurven in Fig. 120 geht hervor, daß allgemein durch überschüssigen Sauerstoff im Feuergas der Dissoziationsgrad der Kohlensäure herabgesetzt wird.

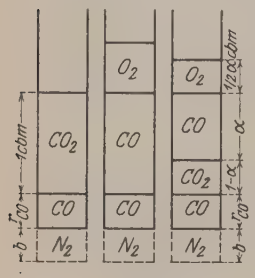


Fig. 121.

Ähnlich erhält man den Dissoziationsgrad, wenn statt eines Sauerstoff-Überschusses ein **CO-Überschuß** im (dissoziationsfreien) Feuergas herrscht, also z. B. bei Verbrennung von CO mit nicht ausreichender Sauerstoffmenge. In diesem Falle liegen die Raumverhältnisse beim Dissoziationsgrad α wie in Fig. 121.

Für die Teildrücke erhält man jetzt

$$p_{CO} = p \cdot \frac{\alpha + r_{CO}}{r_{CO} + 1 + \frac{\alpha}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

$$p_{O_2} = p \cdot \frac{\frac{1}{2}\alpha}{r_{CO} + 1 + \frac{\alpha}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots (9)$$

$$p_{CO_2} = p \cdot \frac{1 - \alpha}{r_{CO} + 1 + \frac{\alpha}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

Mit diesen Werten ergibt Gl. 4

$$K_p = p \cdot \frac{(\alpha + r_{CO})^2 \cdot \alpha}{(1-\alpha)^2 \cdot (2 + \alpha + 2\, r_{CO})} \quad \ldots\ldots (11)$$

oder

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)} \cdot \frac{\left(1 + \frac{r_{CO}}{\alpha}\right)^2}{1 + \frac{2\, r_{CO}}{2 + \alpha}} \quad \ldots\ldots (12)$$

Logarithmiert man auf beiden Seiten von Gl. 12 und trägt die Werte

$$\log \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2\,(2+\alpha)} \quad \text{und} \quad \log \frac{\left(1 + \frac{r_{CO}}{\alpha}\right)^2}{1 + \frac{2\, r_{CO}}{2+\alpha}}$$

als Ordinaten zu α als Abszissen auf, Fig. 120, so erhält man in ganz entsprechender Weise, wie oben für O_2-Überschuß, den Dissoziationsgrad bei überschüssigem CO, indem man die Zwischenordinate der beiden Kurven aufsucht, die gleich Z ist. In Fig. 120 ist die zweite der zuletzt genannten Kurven für $r_{CO} = 0{,}4$ aufgetragen; man entnimmt der Figur, daß durch diesen CO-Überschuß der Dissoziationsgrad von $\alpha_0 = 0{,}10$ auf $\alpha = 0{,}005$, also von 10% auf $^1/_2$% herabgesetzt wird (bei gleichem T und p). Allgemein wird nach dem Verlauf der Kurven durch den CO-Überschuß der Dissoziationsgrad vermindert.

Verdünntes Feuergas mit Sauerstoff- oder CO-Überschuß.

Die technischen Feuergase sind, wenn die Verbrennung mit Luft durchgeführt wird, noch mit Stickstoff verdünnt. Die Dissoziationsverhältnisse für derart verdünnte Kohlensäure sind in Abschn. 58 für den Fall ermittelt, daß bei der Verbrennung die theoretische Luftmenge verwendet ist. Durch Luftüberschuß und Luftmangel werden nun die Dissoziationsverhältnisse in ähnlicher Weise beeinflußt, wie oben für die unverdünnte Kohlensäure gezeigt ist. Die Teildrucke in einem verdünnten Gemisch mit überschüssigem Sauerstoff ergeben sich leicht aus Fig. 119, wenn man sich den Gesamtraum um den zu 1 cbm Kohlensäure gehörigen Raum b des Stickstoffs vergrößert denkt, wie in Fig. 119 angedeutet. Man erhält sie, indem man in Gl. 1. 2 und 3 die Nenner um b vermehrt. — Ebenso erhält man gemäß Fig. 121 die Teildrücke in der mit Stickstoff verdünnten Kohlensäure mit überschüssigem CO, indem man zu den Nennern in Gl. 8, 9 und 10 die Zahl b hinzufügt. So ergibt sich schließlich für das verdünnte Feuergas mit Luftüberschuß statt Gl. 5 die Gleichung

$$K_p = p \cdot \frac{\alpha^2 \cdot (r_{O_2} + \frac{1}{2}\alpha)}{(1-\alpha)^2 \cdot (r_{O_2} + 1 + b + \frac{1}{2}\alpha)} \quad \ldots \quad (13)$$

und bei Luftmangel statt Gl. 11

$$K_p = p \cdot \frac{(\alpha + r_{CO})^2 \cdot \alpha}{(1-\alpha)^2 \cdot (2 + \alpha + 2b + 2r_{CO})} \quad \ldots \quad (14)$$

Ist nun die Zusammensetzung des verdünnten dissoziationsfreien Feuergases bekannt, und zwar bei Luftüberschuß gemäß

$$\mathfrak{v}(CO_2) + \mathfrak{v}(O_2 + \mathfrak{v}(N_2) = 1 \quad \ldots \quad (15)$$

und bei Luftmangel gemäß

$$\mathfrak{v}(CO_2) + \mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(N_2) = 1 \quad \ldots \quad (16)$$

so kennt man die Werte

$$b = \frac{\mathfrak{v}(N_2)}{\mathfrak{v}(CO_2)} \quad \ldots \quad (17)$$

$$r_{O_2} = \frac{\mathfrak{v}(O_2)}{\mathfrak{v}(CO_2)} \quad \ldots \quad (18)$$

$$r_{CO} = \frac{\mathfrak{v}(CO)}{\mathfrak{v}(CO_2)} \quad \ldots \quad (19)$$

und kann die zu bestimmten Werten von T und p gehörigen Dissoziationsgrade α aus Gl. 13 oder 14 ermitteln. Dazu kann man entweder die Werte des Logarithmus der hinter p in Gl. 13 bzw. Gl. 14 stehenden Funktionen von α als Ordinaten zu α als Abszissen auftragen und mit $\log(K_p/p)$ im Zirkel die ebenso lange Ordinate aufsuchen, deren zugehörige Abszisse der gesuchte Wert α ist. Oder man kann, wie oben, die Funktion für das verdünnte Feuergas mit der theoretischen Luftmenge ausscheiden und ähnlich wie oben in Fig. 120 in die Kurve dieser Werte, die in Fig. 117 gezeichnet ist, noch die Korrektionskurven eintragen. Man wird dann finden, daß auch im verdünnten Feuergas ein Überschuß an O_2 oder an CO den Dissoziationsgrad vermindert.

61. Die Verbrennungstemperaturen mit Rücksicht auf die Dissoziation der Feuergase.

Die Grundlagen für die Berechnung der Verbrennungstemperaturen bei der dissoziationsfreien Verbrennung beliebiger Brennstoffe sind in Band I Abschn. 15a enthalten. Man findet den Wert der unbekannten Höchsttemperatur, indem man dem vollständig verbrannten Gemisch, also dem Feuergas, seinen Wärmeinhalt bei gleichbleibendem Druck bezw. Raum durch Wärmeableitung entzogen denkt, bis es die Temperatur t_0 des unverbrannten Gemisches wieder erreicht hat. Am Ende dieser Abkühlung befindet sich dann das Feuergas in dem gleichen Zustand, wie am Ende einer Heizwertbestimmung im Kalorimeter. Vorausgesetzt, daß t_0 mit der Kalorimetertemperatur übereinstimmt, bei welcher der Heizwert des Brennstoffs bestimmt worden ist (also $15—25^0$), ist dann die dem Gas bei der gedachten Abkühlung entzogene Wärmemenge gleich der im Kalorimeter von der gleichen Brennstoffmenge entwickelten Verbrennungswärme. Ist V_g die von der Raumeinheit oder Gewichtseinheit des Brennstoffs gebildete Feuergasmenge in cbm (0^0,760), H der Heizwert des Brennstoffs, so ist die bei der Verbrennung entwickelte, in 1 cbm Feuergas enthaltene Wärmemenge gleich H/V_g. Ist jedoch die Anfangstemperatur t_0 erheblich verschieden von den üblichen Kalorimeter-Wassertemperaturen, wie z. B. bei auf 1000^0 vorgewärmtem Gas-Luftgemisch, so muß streng genommen der Temperaturberechnung der Heizwert bei dieser Temperatur zugrunde gelegt werden, der nach Abschn. 23 von demjenigen bei 15^0 mehr oder weniger verschieden sein kann. Wichtiger als dieser Umstand, der im allgemeinen keine sehr erhebliche Korrektur bedingen wird, ist der Umstand, daß man bei hoher Anfangstemperatur auch bei wasserstoffhaltigem Brennstoff mit dem oberen Heizwert zu rechnen hat, statt wie gewöhnlich mit dem unteren, weil der Wasserdampf von seiner latenten Wärme (600 Cal/kg) bis zur Temperatur t_0 dann nichts abgibt.

Andererseits kann nun die bei der gedachten Abkühlung dem Feuergas entzogene Wärme in der bekannten mittleren spezifischen Wärme des Feuergases und dem Wert $t - t_0$ ausgedrückt werden und man erhält so die bekannte Beziehung

$$\frac{H}{V_g} = (\mathfrak{C}_{pm})_{t_0}^{t} \cdot (t - t_0) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

oder

$$\frac{H}{V_g} = (\mathfrak{C}_{pm})_0^t \cdot t - (\mathfrak{C}_{pm})_0^{t_0} \cdot t_0 , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

aus der sich t entweder rechnerisch oder graphisch ergibt.

Diese Betrachtung behält ihre Richtigkeit bezüglich des Wertes von H/V_g auch dann, wenn infolge sehr hoher Endtemperatur t der Verbrennung die Kohlensäure oder der Wasserdampf des Feuergases oder beides teilweise dissoziiert ist, denn von den dissoziierten Bestandteilen muß angenommen werden, daß sie bei der Abkühlung bis auf t_0 sich praktisch vollkommen wieder vereinigen, so daß am Ende der Abkühlung das Feuergas sich genau im gleichen Zustand befindet, als ob es nicht dissoziiert gewesen wäre[1]). Die linke Seite von Gl. 1 oder 1a behält also ihren Wert. Anders ist dies mit der rechten Seite. Ist nämlich das Gas bei der Temperatur t teilweise dissoziiert, und zwar gemäß dem dieser Temperatur und dem Druck p entsprechenden chemischen Gleichgewichtszustand, so muß dem Gas bei der im chemischen und thermischen Gleichgewicht erfolgenden Abkühlung von t auf t_0 nicht nur seine in den spezifischen Wärmen auszudrückende fühlbare Wärme, sondern außerdem die mit dem fallenden Dissoziationsgrad durch Wiedervereinigung der dissoziierten Bestandteile entwickelte Verbrennungswärme entzogen werden. Während die erstere Wärmemenge wieder durch $(\mathfrak{C}_{pm})_{t_0}^t \cdot (t - t_0)$ ausgedrückt werden kann (wobei allerdings $\mathfrak{C}_{pm}$ nach Abschn. 54 nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch des Dissoziationsgrades α ist), kann die letztere Wärmemenge gleich $\alpha \cdot G \cdot W$ gesetzt werden. Darin ist G das Gewicht der in 1 cbm kaltem Feuergas enthaltenen dissoziationsfähigen Bestandteile (CO_2, H_2O) und W die Dissoziationswärme von 1 kg dieser Bestandteile; dabei mag der Einfachheit wegen von der Veränderlichkeit von W mit der Temperatur abgesehen werden. Man erhält somit die Gleichung

$$\frac{H}{V_g} = (\mathfrak{C}_{pm})_{t_0}^t \cdot (t - t_0) + \alpha \cdot G \cdot W \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Damit wird die Temperatursteigerung bei der Verbrennung

$$t - t_0 = \frac{\frac{H}{V_g} - \alpha G W}{(\mathfrak{C}_{pm})_{t_0}^t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und dieser Wert ist auf alle Fälle kleiner als derjenige für die dissoziationsfrei gedachte Verbrennung, der sich mit $\alpha = 0$ ergibt.

Bei Verbrennung im gleichbleibenden Raum (Gasmaschinen) tritt $\mathfrak{C}_{vm}$ an Stelle von $\mathfrak{C}_{pm}$ und streng genommen an Stelle des

[1]) Die bekannte Erscheinung, daß dissoziierte Bestandteile bei rascher Abschreckung sich unter Umständen nicht wieder verbinden, ist auf den vorliegenden Berechnungsvorgang ohne Einfluß.

Heizwerts H bei gleichbleibendem Druck derjenige bei gleichbleibendem Raum.

Die zahlenmäßige Berechnung von t, auf die es letzten Endes ankommt, ist jedoch aus Gl. 2 oder 3 nicht möglich, hauptsächlich weil α selbst eine verwickelte Funktion von t und p ist und in zweiter Linie, weil $\mathfrak{C}_{pm}$ wegen der mit dem Dissoziationsgrad veränderlichen Zusammensetzung des Feuergases ebenfalls von α abhängt. Liegt jedoch ein Wärmediagramm des Feuergases im Dissoziationsgebiet vor, wie Fig. 114 für reine Kohlensäure und Tafel V für verdünnte Kohlensäure, so kann man t gemäß Fig. 122 graphisch bestimmen, indem man die unter AB liegende Wärmefläche gleich H/V_g macht. Der gefundene Punkt B der Tafel ergibt gleichzeitig auch den am Ende der Verbrennung bestehenden Dissoziationsgrad.

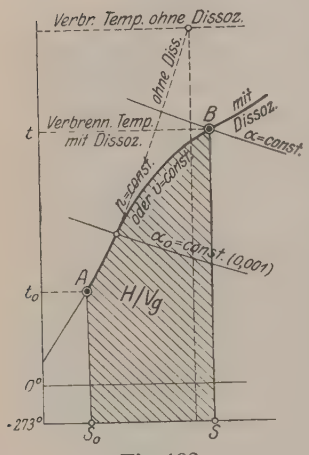


Fig. 122.

1. Beispiel. Verbrennung von CO mit reinem Sauerstoff beim gleichbleibenden Druck von 1 at. Anfangstemperatur 20°.

Gemäß $$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + 2 \cdot 68\,000$$

enthalten $2 \cdot 22{,}4$ cbm dissoziationsfreies Feuergas $2 \cdot 68\,000$ Cal, also 1 cbm

$$\frac{H}{V_g} = \frac{2 \cdot 68\,000}{2 \cdot 22{,}4} = 3035 \text{ Cal.}$$

Bei der Temperatur von 1300° C und 1 at besteht in der Kohlensäure erst ein Dissoziationsgrad von 0,1 %. Bis dahin kann die Dissoziation vernachlässigt werden und man kann den Wärmeinhalt der Kohlensäure zwischen 1300° und 20° der Feuergastafel Taf. IV entnehmen. Er beträgt 675 Cal. Von der unbekannten Verbrennungstemperatur t bis 1300° müssen also dem Gas $3035 - 675 = 2360$ Cal entzogen werden. Bis zur Temperatur von 2560° nimmt die Entropie auf der Linie $p = 1$ at der Fig. 114 zu um 0,984 Einheiten; somit ist die rechteckige Wärmefläche unter 1300°, Fig. 123, $(1300 + 273) \cdot 0{,}984 = 1548$ Cal und die dreieckige Wärmefläche gleich $(2560 - 1300) \cdot 0{,}984 \cdot 0{,}5 = 620$ Cal. Für die Fläche zwischen der Sehne und der Kurve ergibt das Planimeter 190 Cal, so daß die ganze zwischen 20° und 2560° unter der Wärmekurve liegende Fläche $675 + 1548 + 620 + 190 = 3033$ Cal beträgt. Die Verbrennungstemperatur ist demnach rd. **2560°** C und nach der Tafel besteht bei dieser Temperatur und dem Druck von 1 at ein Dissoziationsgrad von **42,5** %.

2. Beispiel. Verbrennung von Kohlenstoff-Staub im Sauerstoff.

Nach der thermochemischen Gleichung

$$C + O_2 = CO_2 + 97640$$

werden bei der Bildung von 22,4 cbm CO_2 97640 Cal entwickelt. Die in 1 cbm (0°,760) enthaltene Verbrennungswärme beträgt also

$$\frac{H}{V_g} = \frac{97640}{22{,}4} = 4359 \text{ Cal.}$$

Diese Wärmemenge ist noch erheblich größer als im 1. Beispiel und demgemäß muß auch die Verbrennungstemperatur höher sein. Auf dem gleichen Wege wie im 1. Beispiel ergibt sich aus dem Wärmediagramm

$$t = 2960^0$$

und ein Dissoziationsgrad von mehr als 70 %,

Bemerkung. Dieser Fall ist nicht zu verwechseln mit der Verbrennung von fester Kohle mit Sauerstoff in Gegenwart von überschüssiger glühender Kohle auf einem Rost. Dabei braucht die Kohlensäure, wenn nur genügend Sauerstoff zugeführt wird, nicht zu dissoziieren (Abschn. 46) und freier Sauerstoff kann erst bei sehr hohen Temperaturen in merkbaren Mengen auftreten. Infolgedessen werden hier auch höhere Verbrennungstemperaturen entstehen, als wenn Kohlenstoffstaub mit der theoretischen Sauerstoffmenge verbrannt wird.

3. Beispiel. Verbrennung von Kohlenstoff-Staub mit der theoretischen Luftmenge. a) bei unveränderlichem Druck von 1 at; b) bei unveränderlichem Raum.

Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs mit Luft statt mit reinem Sauerstoff sind auf je 1 cbm Kohlensäure im Feuergas noch 79/21 cbm N_2 enthalten, so daß sich die Verbrennungswärme für 1 cbm CO_2 auf $1 + \frac{79}{21}$ cbm Feuergas verteilt. Es ist also

$$\frac{H}{V_g} = \frac{4359}{1 + \frac{79}{21}} = 0{,}21 \cdot 4359 = 915 \text{ Cal.}$$

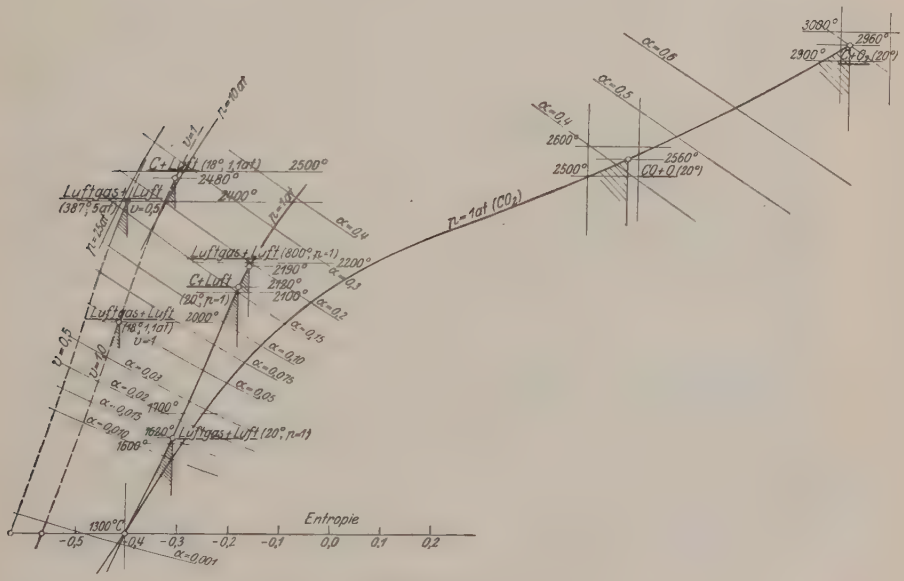


Fig. 123.

a) Bei einer Anfangstemperatur von 20° sind nach Tafel IV in 1 cbm reinem Feuergas aus Luft bis 1300° rd. 480 Cal enthalten. Es verbleiben also für das Dissoziationsgebiet noch 915 — 480 = 435 Cal. Hier muß nun Taf. V

für die mit 79 Raumteilen N_2 verdünnte CO_2 verwendet werden. Sie ergibt auf dem gleichen Wege wie im 1. Beispiel auf der Linie $p =$ konst. eine Endtemperatur der Verbrennung von

$$t = 2120^0$$

und dabei einen Dissoziationsgrad von 15 %. — Ohne Dissoziation würde sich $t = 2255^0$ ergeben. (Bd. I, Abschn. 15a).

b) Einem Anfangsdruck von $p_0 = 1{,}1$ at entspricht nach der Zustandsgleichung für die Masse von 1 cbm, 0^0,760 mm im dissoziationsfreien Zustand bei der Temperatur $t_0 = 18^0$ C, $T_0 = 291$ ein Volumen $V = 1$, für das eine Kurve konstanten Volumens in Tafel V enthalten ist. Es frägt sich wie hoch der Druck, die Temperatur und der Dissoziationsgrad steigt, wenn das Gemisch von Kohlenstaub mit der theoretischen Luftmenge von diesem Zustand bei konstantem Volumen verbrennt.

Bei 1300^0 ist nach der Tafel der Dissoziationsgrad erst 0,1 %, also noch verschwindend klein. Demnach kann von dem Feuergas von 18^0 bis 1300^0 nach Tafel IV eine Wärmemenge von 368 Cal aufgenommen werden. Auf das Dissoziationsgebiet entfallen mithin noch 915 — 368 = 547 Cal. Von 1300^0 bis 2480^0 nimmt die Entropie auf der Kurve $V = 1$ um 0,255 Einheiten zu und die unter dieser Kurvenstrecke liegende Wärmefläche beträgt 547 Cal. Die Verbrennungstemperatur ist also 2480^0 C und der Dissoziationsgrad 20 %. Für die Drucksteigerung folgt nach Gl. 3a Abschn. 55

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2 + 0{,}2}{2} \cdot \frac{2480 + 273}{291} = 10{,}4, \text{ also } p = 11{,}5 \text{ at.}$$

4. Beispiel. Verbrennung von Luft-Generatorgas aus Kohlenstoff mit der theoretischen Luftmenge.

a) bei gleichbleibendem Druck von 1 at und 20^0 Anfangstemperatur.
b) „ „ „ „ 1 „ „ 800^0 „
von Luft und Gas.

c) bei gleichbleibendem Raum (Gasmaschine) und einem Anfangsdruck von 5 at, einer Anfangstemperatur von 387^0.

d) Desgl. bei einem Anfangsdruck von 1,1 at und 18^0 Anfangstemperatur.

Das Generatorgas enthält nach Abschn. 21, 3. Beisp. 34,8 Raumteile CO und 65,2 Raumteile N_2. Bei seiner Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge entsteht ein Feuergas mit 21 Raumteilen CO_2 und 79 Raumteilen N_2 im dissoziationsfreien Zustand. Auf dieses Feuergas kann also im Dissoziationsgebiet Tafel V angewendet werden.

Die auf 1 cbm CO_2 entwickelte Verbrennungswärme beträgt gemäß

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + 2 \cdot 68\,000$$

$2 \cdot 68\,000 / 2 \cdot 22{,}4 = 3035$ Cal. Da zu 1 cbm CO_2 eine Feuergasmenge von 1/0,21 cbm gehört, so entfallen auf 1 cbm Feuergas $0{,}21 \cdot 3035 = 638$ Cal Verbrennungswärme.

a) Bei konstantem Druck werden nach Tafel IV zwischen 20^0 und 1300^0 rd. 480 Cal von dem Feuergas dissoziationsfrei aufgenommen. Auf das Dissoziationsgebiet entfallen also noch 638 — 480 = 158 Cal. Sucht man in Tafel V auf der Kurve $p = 1$ at die Bogenstrecke, unter der eine Wärmefläche von 158 Cal liegt, so erhält man eine Endtemperatur von 1620^0 und einen Dissoziationsgrad von 1,5 %. Die Dissoziation ist also in diesem Falle von keinem wesentlichen Einfluß.

b) Bei konstantem Druck mit Vorwärmung auf 800^0 werden zwischen 800 und 1300^0 nach Taf. IV nur 156 Cal dissoziationsfrei aufgenommen. Auf das Dissoziationsgebiet entfallen also noch 638 — 156 = 482 Cal. Dies entspricht auf der Kurve $p = 1$ at in Tafel V einer Endtemperatur von 2190^0 mit einem Dissoziationsgrad von 18 %.

c) Einem Druck von 5 at und einer Temperatur von 387° entspricht ein Volumen (der Masse von 1 cbm 0°,760) von

$$V = \frac{848}{22{,}4} \cdot \frac{660}{5 \cdot 10\,000} = 0{,}50.$$

Bei konstantem Volumen nimmt nun das Feuergas von 387° bis 1300° nach Tafel IV 270 Cal dissoziationsfrei auf. Auf das Dissoziationsgebiet entfallen also noch 638 — 270 = 368 Cal. Unter der Kurve $V = 0{,}5$ der Tafel V liegt zwischen 1300° und 2400° eine Wärmefläche von dieser Größe. Die Verbrennungstemperatur beträgt also 2400° bei einem Dissoziationsgrad von 17,5 %. Der Druck steigt im Verhältnis

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2400 + 273}{387 + 273} \cdot \frac{2 + 0{,}175}{2} = 4{,}4,$$

also von 5 at auf 22,0 at. (Das unverbrannte Gemisch müßte dabei wegen der bei der Verbrennung eintretenden Raumverminderung auf $5 \cdot 1{,}1 = 5{,}5$ at verdichtet sein.)

d) Bei einer Anfangstemperatur von 18° und einem Anfangsdruck $p = 1{,}1$ at ($V = 1$) wird eine Verbrennungstemperatur von 2000°, ein Dissoziationsgrad von 5 % und eine rd. 8fache Drucksteigerung erreicht.

Aus den Beispielen geht hervor, daß bei der Verbrennung von Kohlenstoff (Kohlenstaub), Kohlenoxyd und Generatorgas mit der theoretischen Sauerstoff- oder Luftmenge die Endzustände der Feuergase tief in das Dissoziationsgebiet fallen. Es kann also keine Rede davon sein, daß man allgemein bei den technischen Verbrennungsvorgängen den Einfluß der Dissoziation der Kohlensäure vernachlässigen darf. In den Fällen der obigen Beispiele 1, 2, 3a und b und 4b und c würden sich unter Vernachlässigung der Dissoziation (also nur unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen) erheblich zu hohe Verbrennungstemperaturen errechnen. Andererseits gibt es aber Fälle, wo die Dissoziation unberücksichtigt bleiben kann, wie Beispiel 4a oben. Allgemein wird auch durch Luftüberschuß die Dissoziation zurückgedrängt (Abschn. 60). Ferner kann der in gewöhnlichen Fällen stets eintretende Verlust eines Teiles der Verbrennungswärme an die Umgebung die Folge haben, daß die Temperatur und damit der Einfluß der Dissoziation herabgesetzt oder praktisch beseitigt wird.

Wie die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei der Verbrennung von Brennstoffen mit Wasserstoffgehalt liegen, bedarf einer besonderen Untersuchung unter Heranziehung der chemischen Gleichgewichtsverhältnisse von dissoziierenden Kohlensäure-Wasserdampfgemischen.

V. Die Grundlagen der Entropietafeln für Feuergase und für Wasserdampf.

62. Entropie-Temperatur- und Wärmemengen-Tafel für Luft, zweiatomige Gase, Kohlensäure und Wasserdampf im Gaszustand, sowie für technische Feuergase zwischen 0^0 und 3000^0.

In den Entropietafeln sind die Linien gleichen Druckes und gleichen Raumes grundlegend. Bei allen Arten von Körpern gilt für die Zustandsänderung mit gleichbleibendem Druck

$$T dS_p = c_p dT_p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

oder

$$dS_p = \frac{c_p}{T} dT_p ,$$

worin dS_p die kleine Entropieänderung ist, die bei dem Druck $p =$ konst. infolge der kleinen Temperaturänderung dT_p auftritt.

Durch Integration folgt hieraus

$$S_p - S_{0p} = \int_{T_0}^{T} \frac{c_p}{T} dT_p .$$

Geht man von 0^0 als Normalzustand mit $S_{0p} = 0$ aus und läßt den Index p bei dT weg, so wird

$$S_p = \int_{273}^{T} \frac{c_p}{T} dT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Ist nun c_p als Funktion von T bekannt (für einen bestimmten Druck p), so kann S_p graphisch oder rechnerisch ermittelt werden.

In ganz gleicher Weise erhält man die Entropieänderung bei gleichbleibendem Raum (von 0^0 an)

$$S_v = \int_{273}^{T} \frac{c_v}{T} dT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Im folgenden handelt es sich lediglich um Körper im Gaszustand, in welchem sie dem allgemeinen Gasgesetz

$$pv = RT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

folgen. Unter dieser Voraussetzung ist sowohl c_p als c_v für eine und dieselbe Temperatur bei allen Drücken und Räumen gleich groß, im übrigen aber mit der Temperatur veränderlich; und ferner ist

$$c_p - c_v = AR$$

und

$$mc_p - mc_v = mAR = 1{,}985 \text{ Cal} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

d. h. der Unterschied der Molekularwärmen (m = Molekulargewicht) ist für alle Gase gleich groß. Da also Druck und Raum auf c_p und c_v keinen Einfluß haben, so sind auch die Entropieänderungen zwischen gleichen absoluten Temperaturen gleich groß, wie groß auch der (jeweils unveränderliche) Druck oder Raum sein möge.

Die Entropiekurven p = konst. für verschiedene Werte von p, oder v = konst. für verschiedene Werte von v sind in der Tafelebene gegeneinander verschoben, weil auch bei gleichbleibender Temperatur die Entropie sich ändert, wenn Druck oder Raum sich ändern (Bd. I, 29, 30). Aus der allgemeinen Wärmegleichung der Gase

$$dQ = c_v dT + Apdv$$

folgt für gleichbleibende Temperatur, d. h. $dT = 0$,

$$dQ = Apdv,$$

d. h. die zugeführte Wärme ist gleich dem Wärmeäquivalent der geleisteten Ausdehnungsarbeit, gleichgültig ob c_v (oder c_p) mit der Temperatur sich ändert oder nicht. Wegen

$$dQ = TdS, \; dS = \frac{dQ}{T}$$

wird also die Entropieänderung bei isothermischer Ausdehnung oder Verdichtung

$$dS_T = \frac{Apdv}{T},$$

oder wegen Gl. (4)

$$dS_T = \frac{ARdv}{v}.$$

Durch Integration folgt

$$S_T - S_{0T} = AR \ln \frac{v}{v_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

oder mit Gl. (4)

$$S_T - S_{0T} = -AR \ln \frac{p}{p_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Will man nun zu einer Entropiekurve p_0 = konst., die man bei 0^0 durch den Nullpunkt der Entropie gehen läßt, eine Kurve für den beliebig größeren Druck p zeichnen, so hat man nur zu be-

achten, daß sich bei irgendeiner Temperatur die Entropien um den Betrag nach Gl. (7) unterscheiden, der von der Höhe der Temperatur unabhängig ist. Die Kurve $p =$ konst. erscheint also um die Strecke nach Gl. (7) im Sinne abnehmender Entropie gegen die Kurve $p_0 =$ konst. verschoben und ist kongruent mit der letzteren. Alle Kurven $p =$ konst. sind untereinander kongruent.

Das Gleiche gilt von den Kurven $v =$ konst., die gegeneinander um die Strecken nach Gl. (6) verschoben sind.

Es genügt somit, für einen bestimmten gasförmigen Körper je eine solche Kurve, $p_0 =$ konst., $v_0 =$ konst., aufzutragen, wenn man außerdem auf der Abszissenachse einen Maßstab anbringt, der die Verschiebung der Kurven für glatte Werte von p_0/p und v/v_0 angibt.

Dieses Verfahren ist besonders dann nützlich, wenn in der Tafel nicht bloß Luft und zweiatomige Gase, sondern auch CO_2 und H_2O sowie Mischungen aller drei Gasarten dargestellt werden sollen.

Nun besteht noch die Schwierigkeit, daß jedem Gas nach Gl. (7) sein eigener Maßstab zugehört, wenn man gleiche Gewichtsmengen annimmt, weil jedes Gas seine eigene Konstante R besitzt. Man erhält jedoch einen gemeinsamen Verschiebungsmaßstab für alle Gase, einschließlich CO_2 und H_2O, wenn man nicht gleiche Gewichtmengen (z. B. 1 kg), sondern solche Gewichtmengen von jedem Gas zugrunde legt, die im Verhältnis der Molekulargewichte m_1, m_2, m_3 ... der verschiedenen Gase stehen, also z. B. m_1, m_2, m_3 ..., allgemein m kg (oder 1 Mol) jedes Gases.

Die Verschiebung der Linien gleichen Druckes wird in diesem Falle nach Gl. (7), wenn man beide Seiten mit m multipliziert,

$$m\,(S_T - S_{0T}) = -\,m\,A\,R \ln \frac{p}{p_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

die der Linien gleichen Raumes nach Gl. (6)

$$m\,(S_T - S_{0T})_v = m\,A\,R \ln \frac{v}{v_0}.$$

Mit Gl. (5) wird somit für gleiche Temperatur beim Druck p

$$m\,(S_T - S_{0T})_p = -\,1{,}985 \ln \frac{p}{p_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

beim Raum v

$$m\,(S_T - S_{0T})_v = 1{,}985 \ln \frac{v}{v_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die Verschiebungen sind jetzt für alle Gase bei gleichen verhältnismäßigen Druck- oder Raumänderungen gleich groß, und es genügt ein einziger Verschiebungsmaßstab.

Bedenkt man ferner, daß m kg jedes beliebigen Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur den gleichen Raum einnehmen (bei 0^0 und 760 mm Hg den Raum 22,4 cbm), so erkennt

man, daß ein gemeinsamer Verschiebungsmaßstab auch dann besteht, wenn man von jedem Gas eine gleiche Raummenge zugrunde legt, z. B. die Menge, die in 1 cbm Gas bei 0^0 und 760 mm Druck enthalten ist. Das Gewicht dieser Gasmenge ist $m/22{,}4$ kg oder γ_0 kg (spez. Gewicht bei 0^0, 760 mm).

Die Entropieänderung selbst wird für diese Gasmenge nach Gl. (2) bei gleichem Druck

$$\frac{m}{22{,}4} S_p = \frac{1}{22{,}4} \int_{273}^{T} \frac{m c_p}{T} dT = \mathfrak{S}_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

und bei gleichem Raum

$$\frac{m}{22{,}4} S_v = \frac{1}{22{,}4} \int_{273}^{T} \frac{m c_v}{T} dT = \mathfrak{S}_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

und die Verschiebung, nach Division von Gl. (9) und (10) mit 22,4,

$$\frac{m(S_T - S_{0T})_p}{22{,}4} = -\frac{1{,}985}{22{,}4} \cdot 2{,}3026 \log \frac{p}{p_0} = -0{,}20405 \log \frac{p}{p_0} \quad (13)$$

bezw.

$$\frac{m(S_T - S_{0T})_v}{22{,}4} = 0{,}20405 \log \frac{v}{v_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Auf dieser Grundlage ist die Entropietafel Tafel IV gezeichnet. Sie gilt also für eine solche Gewichtsmenge von jedem einzelnen Gas, die bei 0^0 und 760 mm Druck einen Raum von 1 cbm einnimmt.

Die zahlenmäßigen Unterlagen für die einzelnen Gasarten sind die folgenden:

1. Luft und zweiatomige Gase (O_2, N_2, H_2, CO).

Für diese Gase gilt nach Bd. I

$$mc_p = 6{,}86 + 0{,}00106\, t$$

oder

$$mc_p = 6{,}57 + 0{,}00106\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Daher wird für 1 cbm bei 0^0 und 760 mm

$$\frac{mc_p}{22{,}4} = \mathfrak{C}_p = 0{,}2933 + \frac{0{,}4732}{10000} T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

und wegen $\mathfrak{C}_p - \mathfrak{C}_v = \frac{1{,}985}{22{,}4} = 0{,}0886$

$$\mathfrak{C}_v = 0{,}2047 + \frac{0{,}4732}{10000} T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Daher wird nun

$$\mathfrak{S}_p = \int_{273}^{T} \frac{\mathfrak{C}_p}{T}\, dT = \int_{273}^{T} \frac{0{,}2933}{T}\, dT + \frac{0{,}4732}{10000} \int_{273}^{T} dT$$

oder

$$\mathfrak{S}_p = 0{,}6754 \log \frac{T}{273} + \frac{0{,}4732}{10000}\, t \quad . \; . \; . \quad (18)$$

Ebenso

$$\mathfrak{S}_v = 0{,}4713 \log \frac{T}{273} + \frac{0{,}4732}{10000}\, t \quad . \; . \; . \quad (19)$$

Für alle diese Gase erhält man also nur eine Kurve für $p =$ konst. und eine für $v =$ konst.

2. Technische Feuergase ohne und mit überschüssiger Luft („reines" und „verdünntes" Feuergas).

Unter „reinem" Feuergas verstehen wir solches Feuergas, das durch Verbrennung des Brennstoffes mit der theoretischen Luftmenge entstanden ist, also eine Mischung aus CO_2, H_2O und N_2, bei unvollständiger Verbrennung auch CO.

„Verdünntes" Feuergas, wie es bei der Verbrennung mit der $n$fachen theoretischen Luftmenge entsteht, wird als Mischung von „reinem" Feuergas mit der überschüssigen Luftmenge $(n - 1)\, L_{\min}$ aufgefaßt. Zwischen dem verhältnismäßigen Raum $\mathfrak{v}_l$, den die überschüssige Luftmenge im verdünnten Feuergas einnimmt, und der Luftüberschußzahl n besteht eine bestimmte Beziehung, die von der Beschaffenheit des Brennstoffes abhängt, und in der Nebenabbildung der Tafel IV für die wichtigsten technischen Brennstoffgruppen dargestellt ist (Bd. I, 14a).

Nach Bd. I gilt ferner für alle reinen technischen Feuergase mit großer Annäherung die gemeinsame Beziehung

$$\mathfrak{C}_p = 0{,}3259 + \frac{0{,}7143}{10000}\, t$$

oder

$$\mathfrak{C}_p = 0{,}3064 + \frac{0{,}7143}{10000}\, T, \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (20)$$

sowie

$$\mathfrak{C}_v = 0{,}2178 + \frac{0{,}7143}{10000}\, T. \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (21)$$

Daher wird

$$\mathfrak{S}_p = 0{,}3064 \ln \frac{T}{273} + \frac{0{,}7143}{10000}\, t$$

oder

$$\mathfrak{S}_p = 0{,}7055 \log \frac{T}{273} + \frac{0{,}7143}{10000} t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

und entsprechend

$$\mathfrak{S}_v = 0{,}5015 \log \frac{T}{273} + \frac{0{,}7143}{10000} t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Hat man die Kurven $\mathfrak{S}_p$ für Luft und reines Feuergas aufgetragen, so erhält man daraus diejenigen für verdünntes Feuergas mit dem beliebigen Luftgehalt $\mathfrak{v}_l$, indem man von den zwischen beiden liegenden Abszissenstrecken $\mathfrak{v}_l$ Bruchteile nimmt. Eine Schar von Feuergaskurven mit glatten Werten von $\mathfrak{v}_l$ ergibt sich durch Teilung der Zwischenstrecken etwa in 10 gleiche Teile, wie in der Tafel, also für $\mathfrak{v}_l = 0{,}1,\ 0{,}2,\ 0{,}3 \ldots\ 0{,}9,\ 1{,}0$. Begründet ist dies folgendermaßen: Für das reine Feuergas sei die spezifische Molekularwärme $m_g c_g$, für die überschüssige Luft im verdünnten Feuergas $m_l c_l$. Dann ist die Molekularwärme der Mischung

$$mc = \mathfrak{v}_g m_g c_g + \mathfrak{v}_l m_l c_l .$$

Daher wird für die Mischung die Entropieänderung

$$d\mathfrak{S} = \frac{mc\,dT}{22{,}4\,T} = \mathfrak{v}_g \frac{m_g c_g}{22{,}4\,T}\,dT + \mathfrak{v}_l \frac{m_l c_l}{22{,}4\,T}\,dT,$$

also durch Integration

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{v}_g \mathfrak{S}_g + \mathfrak{v}_l \mathfrak{S}_l$$

und mit

$$\mathfrak{v}_g = 1 - \mathfrak{v}_l$$
$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_g - \mathfrak{v}_l (\mathfrak{S}_g - \mathfrak{S}_l),$$

gültig sowohl für $p = \text{konst.}$ als für $v = \text{konst.}$

Nun ist $S_g - S_l$ die wagerechte Strecke zwischen den beiden Kurven für reines Feuergas und für Luft. Von dieser Strecke sind $\mathfrak{v}_l$ Bruchteile, von der Kurve des reinen Feuergases aus, wegzunehmen, um zum verdünnten Feuergas mit $\mathfrak{v}_l$ Luftgehalt zu gelangen. Dies gilt auch dann, wenn die spezifischen Wärmen keiner linearen Beziehung folgen.

Entropie der Kohlensäure und des Wasserdampfes.

Auch für diese Stoffe gelten die Gleichungen (11) und (12) also

$$\mathfrak{S}_p = \frac{1}{22{,}4} \int_{273}^{T} \frac{mc_p}{T}\,dT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11\,a)$$

Nun folgt jedoch mc_p weder bei CO_2 noch bei H_2O einem einfachen analytischen Gesetz, am allerwenigsten einem linearen, wie

bei den zweiatomigen Gasen. Anstatt verwickelte Formeln zur Darstellung der Kurven und zur Berechnung der Entropiewerte zu verwenden, ist es viel einfacher, ein graphisches Verfahren anzuwenden, bei dem man jedem beliebigen Verlauf der spezifischen Wärmen genau Rechnung tragen kann. Am zweckmäßigsten dürfte folgendes Verfahren sein. Man kann in Gl. (11a) setzen:

$$\frac{dT}{T} = d(\ln T)$$

und erhält hiermit

$$\mathfrak{S}_p = \frac{1}{22{,}4} \int_{273}^{T} m c_p \, d(\ln T)$$

oder

$$\mathfrak{S}_p = \frac{2{,}3026}{22{,}4} \int_{273}^{T} m c_p \, d(\log T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Trägt man zu $\log T$ als Abszissen die Molekularwärmen $m c_p$ als Ordinaten auf, Fig. 124, so ist die Entropieänderung zwischen den

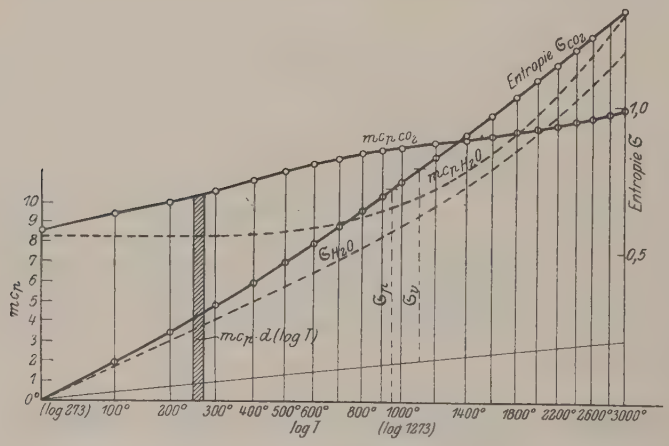


Fig. 124.

Temperaturen T und $T + dT$ gleich dem schmalen Streifen von der Breite $d(\log T)$ und der Ordinatenlänge $m c_p$ an dieser Stelle, somit die Entropieänderung zwischen 0^0 und T gleich der ganzen Fläche unter der Kurve und zwischen den Ordinaten bei 0^0 (273 abs.) und T, multipliziert mit 2,3026/22,4. Die Werte von $\mathfrak{S}_p$ gehen aus denen

von $\mathfrak{S}_p$ hervor. Da nämlich

$$\mathfrak{S}_p - \mathfrak{S}_v = \frac{1}{22{,}4}\int_{273}^{T}\left(\frac{mc_p}{T} - \frac{mc_v}{T}\right)dT$$

ist, so wird wegen

$$mc_p - mc_v = 1{,}985$$

$$\mathfrak{S}_p - \mathfrak{S}_v = \frac{1{,}985}{22{,}4}\int_{273}^{T}\frac{dT}{T} = \frac{1{,}985 \cdot 2{,}3026}{22{,}4}\log\frac{T}{273}$$

$$\mathfrak{S}_v = \mathfrak{S}_p - 0{,}20405\log\frac{T}{273} \quad \ldots\ldots (25)$$

Trägt man nun zu $\log T/273$ als Abszissen die Werte $0{,}20405\log T/273$ als Ordinaten auf, so erhält man eine durch den Punkt $\log 1 = 0$ (d. h. $T = 273$, $t = 0^0$) gehende Gerade. Mißt man von dieser aus bis zu den Kurven $\mathfrak{S}_{pCO_2}$ und $\mathfrak{S}_{pH_2O}$, so erhält man die Werte $\mathfrak{S}_{vCO_2}$ und $\mathfrak{S}_{vH_2O}$.

In der Zahlentafel sind diese Werte sowie die entsprechenden für Luft und reines Feuergas enthalten. Mit ihrer Hilfe kann nicht nur die Entropiekurve jedes einzelnen dieser Gase (für $p =$ konst. und $v =$ konst.) verzeichnet werden, sondern auch die einer Mischung mit beliebiger räumlicher Zusammensetzung, indem von jedem Mischungsbestandteil so viele Bruchteile der Tabellenwerte genommen werden, als ihm Raumteile zukommen.

Beschreibung der Tafel IV.

Die Ordinaten der Tafel[1]) sind für sämtliche auf der Abszissenachse entspringende Kurven die Temperaturen von 0^0 bis $+2300^0$. Für die Fortsetzung dieser Kurven über 2300^0 hinaus bis 3000^0 hat man sich die obere Wagerechte bei 2300^0 um 700^0 nach unten verschoben zu denken, wodurch auch noch die Kurvenäste oberhalb 2300^0 auf das Blatt kommen. Die Zusammengehörigkeit der Kurvenstücke oberhalb und unterhalb 2300^0 ist durch senkrechte gestrichelte Strecken mit Ringen an den Endpunkten angedeutet.

In der unteren linken Ecke entspringen die Entropiekurven konstanten Druckes für Luft, reine und verdünnte Feuergase (die letzteren gestrichelt), für H_2O und für CO_2. Am kleinsten sind also die Entropiewerte für eine bestimmte Temperatur bei der Luft, größer beim verdünnten und reinen Feuergas, noch größer bei H_2O und weitaus am größten bei CO_2.

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1916, S. 630, W. Schüle, Die thermischen Eigenschaften der einfachen Gase und der technischen Feuergase zwischen 0^0 und 3000^0 C. — Tafel IV ist in wesentlich größerem Maßstab als dort gezeichnet.

Entropie für eine Gasmenge von 1 cbm bei 0^0, 760 mm bei konstantem Druck ($\mathfrak{S}_p$) und konstantem Volumen ($\mathfrak{S}_v$).

Temperatur t °C	Luft und zweiatomige Gase		reines Feuergas		Wasserdampf		Kohlensäure	
	$\mathfrak{S}_p$	$\mathfrak{S}_v$	$\mathfrak{S}_p$	$\mathfrak{S}_v$	$\mathfrak{S}_p$	$\mathfrak{S}_v$	$\mathfrak{S}_p$	$\mathfrak{S}_v$
— 100°	— 0,1291	— 0,0886	— 0,1326	— 0,0922				
— 50°	— 0,0570	— 0,0394	— 0,0584	— 0,0405				
0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	0,0963	0,0685	0,1025	0,0751	0,117	0,089	0,127	0,099
200	0,1707	0,1220	0,1827	0,1340	0,206	0,157	0,232	0,183
300	0,2317	0,1660	0,2486	0,1829	0,277	0,211	0,322	0,256
400	0,2836	0,2036	0,3050	0,2251	0,338	0,258	0,398	0,318
500	0,3290	0,2367	0,3546	0,2624	0,391	0,299	0,468	0,376
600	0,3694	0,2663	0,3990	0,2960	0,438	0,335	0,533	0,430
700	0,4059	0,2933	0,4394	0,3268	0,482	0,369	0,590	0,479
800	0,4393	0,3180	0,4765	0,3552	0,522	0,401	0,645	0,524
900	0,4702	0,3410	0,5110	0,3818	0,559	0,430	0,696	0,567
1000	0,4989	0,3625	0,5432	0,4068	0,595	0,458	0,742	0,605
1100	0,5258	0,3827	0,5735	0,4304	0,628	0,485	0,785	0,642
1200	0,5512	0,4018	0,6022	0,4528	0,662	0,513	0,826	0,677
1300	0,5746	0,4196	0,6289	0,4739	0,695	0,540	0,866	0,711
1400	0,5980	0,4373	0,6555	0,4948	0,726	0,565	0,903	0,742
1500	0,6198	0,4539	0,6804	0,5146	0,757	0,591	0,937	0,771
1600	0,6420	0,4700	0,7040	0,5330	0,788	0,617	0,970	0,799
1700	0,6606	0,4853	0,7274	0,5522	0,818	0,643	1,003	0,828
1800	0,6798	0,5001	0,7497	0,5701	0,847	0,667	1,034	0,854
1900	0,6984	0,5145	0,7713	0,5875	0,876	0,692	1,063	0,879
2000	0,7163	0,5284	0,7922	0,6045	0,906	0,718	1,091	0,903
2100	0,7337	0,5420	0,8126	0,6210	0,935	0,743	1,118	0,926
2200	0,7505	0,5552	0,8324	0,6371	0,964	0,769	1,143	0,948
2400	0,7828	0,5806	0,8705	0,6683	1,021	0,819	1,194	0,992
2600	0,8134	0,6048	0,9069	0,6983	1,076	0,867	1,240	1,031
2800	0,8424	0,6279	0,9413	0,7271	1,132	0,917	1,285	1,070
3000	0,8706	0,6504	0,9756	0,7555	1,187	0,967	1,327	1,107

Für die Entropiekurven $v =$ konst. ist eine besondere Ordinatenachse weiter rechts angenommen. Die Reihenfolge der Kurven und die Darstellung ihres Verlaufes zwischen 2300^0 und 3000^0 ist die gleiche wie für $p =$ konst. Nur die Kurve $\mathfrak{S}_{v\,CO_2}$ für 2300^0 bis 3000^0, die zum größten Teil rechts über das Blatt fällt, ist mit 0,4 ihrer Abszissenwerte eingetragen.

Der Druck- und Volumenmaßstab gemäß Gl. (13) und (14) ist vom Ursprung der Kurven $p =$ konst. nach rechts abgetragen. Da er nur durch $\log p/p_0$ und $\log v/v_0$ bestimmt wird, so wird er für gleiche Beträge von p/p_0 und v/v_0 identisch, d. h. die angeschriebenen Zahlen, z. B. 20, können ebensowohl Verdichtung (auf den 20fachen Druck) wie Ausdehnung (auf 20fachen Raum) bedeuten. Da ferner $\log p/p_0 = -\log p_0/p$ ist, die Absolutwerte also gleich sind für $p/p_0 = 20$ und $^1/_{20}$, so kann die Zahl 20 auch $^1/_{20}$ des

Druckes oder Raumes bedeuten. Um statt der echten Brüche $^1/_{20}$, $^1/_3$, $^1/_7$ auch eine Teilung mit glatten Dezimalbrüchen zu erhalten, ist die untere Seite des Maßstabes, die mit der oberen gleichbedeutend ist, mit einer besonderen Dezimalteilung versehen. Diese Maßstäbe gelten gleicherweise für die Entropiekurven konstanten Druckes und konstanten Raumes. Über die praktische Benutzung vergleiche weiter unten.

Wärmeinhalte. Außerdem sind nun in den steileren Kurven links die Wärmemengen Q_p für Erwärmung von 0^0 auf t_0 als Abszissen zu den Temperaturen als Ordinaten aufgetragen. Diese Werte sind identisch mit den von 0^0 an gerechneten Wärmeinhalten J für konstanten Druck, deren Änderungen auch die Betriebsarbeiten bei adiabatischer Ausdehnung und Verdichtung darstellen. Aus diesen Kurven kann man auch die Wärmemengen Q_v für konstantes Volumen abgreifen, wenn man wagerecht nicht bis zur Ordinatenachse, sondern bis zu der schrägen Geraden mißt. Diese Wärmemengen sind identisch mit den Werten der von 0^0 an gemessenen Energie U, deren Änderungen auch die absoluten Ausdehnungs- und Verdichtungsarbeiten bei adiabatischer Zustandsänderung darstellen. Der Wärmemengenmaßstab befindet sich, in Cal für die Menge von 1 cbm bei 0^0 und 760 mm, am oberen Rand des Blattes. Die Wärmemengen Q_p für Luft sowie reine und verdünnte Feuergase sind mit ihrem vollen Wert aufgetragen, diejenigen für H_2O und CO_2 dagegen mit $^4/_{10}$ ihrer Werte, also z. B. $0{,}4\, Q_{p\,CO_2}$, um die Übersichtlichkeit des Blattes zu erhöhen. Für die letzteren Kurven mußte daher auch eine besondere schräge Gerade eingetragen werden, mit $^4/_{10}$ Länge der Abszissen, um auch $0{,}4\, Q_{v\,CO_2}$ und $0{,}4\, Q_{v\,H_2O}$ unmittelbar abgreifen zu können.

Die Entropiekurven für CO_2 und H_2O ermöglichen in Verbindung mit denjenigen für zweiatomige Gase die leichte Verzeichnung der Entropiekurven ganz beliebiger Mischungen dieser Gase ohne jede vereinfachende Annahme, d. h. unter Zugrundelegung der wahren Werte der spezifischen Wärmen bis 3000^0. Man hat nur, wenn die Zusammensetzung der Mischung in Raumteilen gegeben ist, also

$$\mathfrak{v}\,(CO_2) + \mathfrak{v}\,(H_2O) + \mathfrak{v}\,(2\text{ atom. Gase}) = 1\,,$$

die Abszissenstrecken

$$\mathfrak{v}\,(CO_2)\,\mathfrak{S}_{p\,CO_2},\quad \mathfrak{v}\,(H_2O)\,\mathfrak{S}_{p\,H_2O},\quad \mathfrak{v}\,(2\text{ atom.})\,\mathfrak{S}_{p\,2\,\text{atom.}}$$

abzugreifen und zu addieren.

Für die technischen Feuergase ist dieses Verfahren ebenfalls anwendbar, aber dadurch entbehrlich, daß diesen Mischungen, sie mögen welchem Brennstoff immer entstammen, eine gemeinsame Linie der reinen Feuergase zukommt. Das Verfahren erlaubt aber eine leichte Kontrolle dieser wertvollen Vereinfachung und die genaue Ermittlung unter solchen Verhältnissen, die von den gewöhnlichen abweichen.

Anleitung zum Gebrauch der Tafel nebst Beispielen.

1. Die Temperatur- und Raumänderung bei adiabatischer Verdichtung auf den x-fachen Druck zu bestimmen.

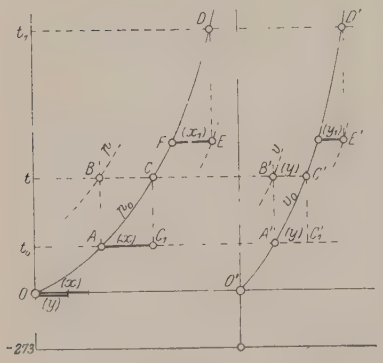


Fig. 125.

A sei der Punkt in Höhe der Anfangstemperatur t_0 auf der Tafelkurve konstanten Druckes, Fig. 125. Der Endpunkt B der Verdichtung liegt auf einer Lotrechten durch A und auf der (in der Tafel nicht gezeichneten) Kurve des Druckes $p = x\,p_0 =$ konst. Die wagerechte Verschiebung (x) dieser Kurve ist dem Ausdehnungs- und Verdichtungsmaßstab zu entnehmen. Dann liegt Punkt C so auf der Tafelkurve $p_0 =$ konst., daß er von der Lotrechten durch A den senkrechten Abstand (x) hat. Man findet C entweder durch Abtasten mit der Strecke (x) im Zirkel, oder indem man $A\,C_1 = (x)$ macht und durch C_1 eine Lotrechte bis zur Tafelkurve zieht. Damit ist die Endtemperatur t bekannt. Die Raumänderung wird erhalten, indem auf der Tafelkurve konstanten Volumens Punkt A' in Höhe von t_0 angemerkt, durch A' eine Lotrechte gezogen und diese mit einer Wagerechten durch C zum Schnitt B' gebracht wird. Mit der Strecke $B'\,C' = (y)$ im Zirkel ist auf dem Ausdehnungs- und Verdichtungsmaßstab die Raumänderung v/v_0 abzumessen.

Beispiel 1. Wie hoch steigt bei adiabatischer Verdichtung auf den 40fachen Druck die Temperatur bei Luft, reinem technischen Feuergas, gasförmigem Wasserdampf und Kohlensäure,

a) bei einer Anfangstemperatur von 0°
b) „ „ „ „ 100°.

Die Tafel ergibt, Abb. 126, die Temperatur für

a) 493°, 440°, 384°, 306°
b) 760°, 675°, 610°, 478°.

Es bestehen somit große Unterschiede zwischen Luft (und zweiatomigen Gasen) und Feuergasen, H_2O und CO_2. Schon die Feuergase zeigen wesentlich geringere Temperaturänderungen, weitaus die geringsten zeigt CO_2.

Für die Raumänderung ergibt die Tafel, s. Fig. 126 rechts, 1 : 21 bei CO_2, 1 : 15 bei Luft.

Beispiel 2. Wie hoch steigt die Temperatur und der Druck bei adiabatischer Verdichtung auf den 15,73ten Teil des anfänglichen Raumes bei den gleichen vier Gasarten und 100° Anfangstemperatur?

Aus den Kurven konstanten Volumens der Tafel folgt nach Fig. 126 rechts

775° bei Luft,
713° „ verdünntem Feuergas mit 50 Raumteilen Luft,
670° „ reinem Feuergas,
592° „ H_2O,
435° „ CO_2.

Der Druck steigt bei Luft auf das rd. 44fache, bei CO_2 auf das rd. 30fache.

2. Adiabatische Ausdehnung.

Auf den Tafelkurven für konstanten Druck und konstantes Volumen werden die Punkte D und D' mit der Anfangstemperatur t_1 vermerkt, Fig. 125.

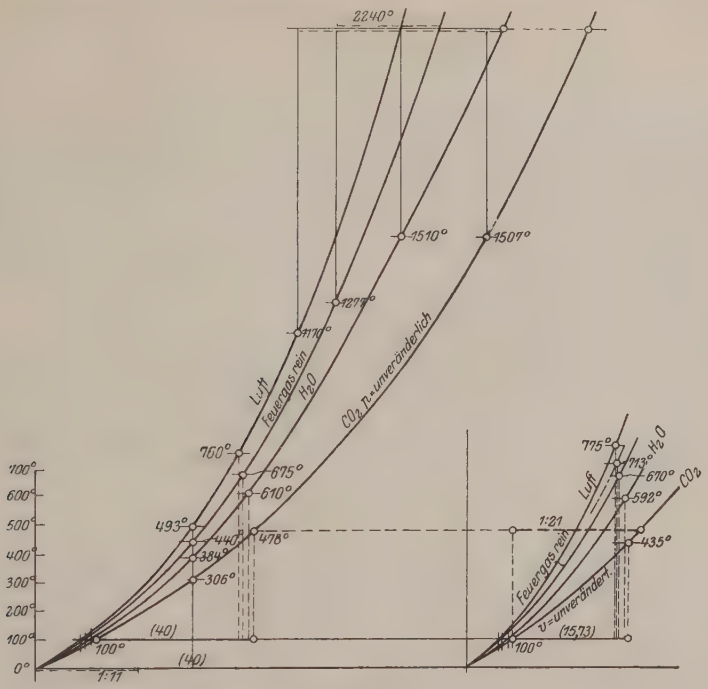


Fig. 126.

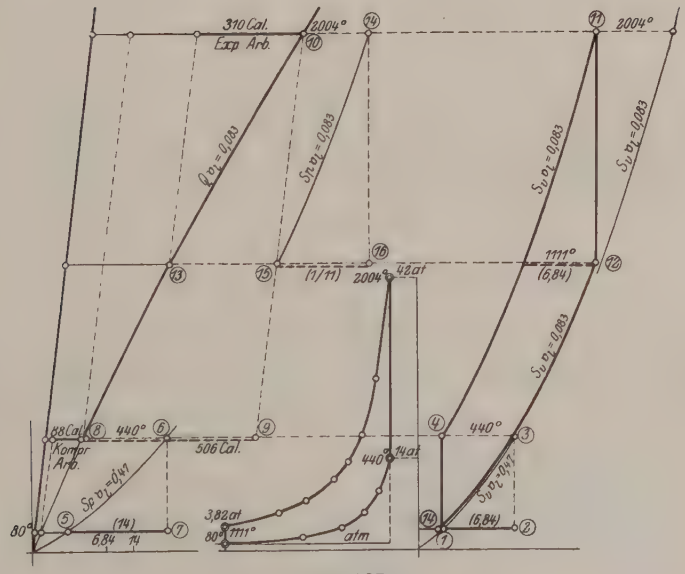


Fig. 127.

Ist nun das Druckausdehnungsverhältnis x_1 gegeben, so daß der Enddruck $p = \frac{1}{x_1} p_0$ ist, so greift man im Ausdehnungsmaßstab die entsprechende Strecke (x_1) oder $\left(\frac{1}{x_1}\right)$ ab und sucht auf der Tafelkurve konstanten Druckes den Punkt F mit dem Abstand (x_1) von der Lotrechten durch D. Damit ist die Temperatur t_2 bekannt. Das Raumverhältnis y_1 ergibt sich mit der Strecke (y_1) aus der Tafelkurve konstanten Volumens durch Abgreifen am Ausdehnungsmaßstab.

Ist dagegen y_1 gegeben, so wird das gleiche Verfahren von der Kurve konstanten Volumens aus befolgt.

Beispiel 3. Wie groß wird die Temperatur am Ende der Ausdehnung auf den 11. Teil des Anfangsdruckes, wenn die Anfangstemperatur 2240° war?

Die Tafel ergibt nach Fig. 126 oben

1170° für Luft,
1277° „ reines Feuergas,
1510° „ Wasserdampf,
1507° „ Kohlensäure.

Der große Unterschied zwischen H_2O und CO_2 bei tieferen Temperaturen ist hier verschwunden, weil die beiden Entropiekurven in diesem Gebiet fast parallel verlaufen.

3. Arbeitsvorgang der Gasmaschinen, Fig. 127.

Eine mit Kraftgas betriebene Gasmaschine arbeite mit 6,84facher räumlicher Verdichtung. Der Heizwert des Gases betrage 1300 Cal für 1 cbm von 0° und 760 mm, und das Brenngas-Luftgemisch enthalte die 1,2fache theoretische Luftmenge. Der theoretische Luftbedarf sei $L_{min} = 1{,}0$ cbm/cbm. Der Raum der aus 1 cbm Brenngas durch Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge entstehenden (reinen) Feuergase sei 1,83 cbm bei 0° und 760 mm Q.-S.

Da der Verdichtungsraum der $6{,}84 - 1 = 5{,}84$te Teil des Hubraumes ist, so kommt zu dem Raum des bei einem Saughub angesaugten frischen Gemenges noch ein Abgasrest gleich dem 5,84ten Teil dieser Menge hinzu. Auf 1 cbm Brenngas kommt also ein Gesamtraum von

$$1 + 1{,}2\, L_{min} + \frac{1}{5{,}84} \cdot (1 + 1{,}2\, L_{min})$$

$$= 1{,}17 \cdot (1 + 1{,}2\, L_{min}) = 2{,}57 \text{ cbm}.$$

Die in dieser Menge enthaltene Verbrennungswärme ist 1300 Cal, also kommt auf 1 cbm des am Ende des Saughubes im Zylinder enthaltenen Gemisches eine Verbrennungswärme

$$H_g = \frac{1300}{2{,}57} = 506 \text{ Cal/cbm } 0°,\ 760 \text{ mm}.$$

Der räumliche Luftgehalt dieses Gemenges ist somit

$$v_l = \frac{1{,}2\, L_{min}}{2{,}57} = 0{,}47.$$

Nach der Verbrennung besteht der Gasinhalt des Zylinders aus 1,83 cbm reinem Feuergas, $0{,}2 \cdot 1 = 0{,}2$ cbm überschüssiger Luft und $\frac{(1 + 1{,}2\, L_{min})}{5{,}84}$ $= 0{,}38$ cbm Abgasresten, also im ganzen aus

$$1{,}83 + 0{,}20 + 0{,}38 = 2{,}41 \text{ cbm (für 1 cbm Brenngas)}.$$

Der Raumverminderungsfaktor infolge der Verbrennung ist also

$$\frac{2{,}41}{2{,}57} = 0{,}938.$$

Der räumliche Gehalt an überschüssiger Luft nach der Verbrennung ist

$$v_l = \frac{0{,}2}{2{,}41} = 0{,}083.$$

Verdichtung. Die Temperatur des Zylinderinhaltes am Ende des Saughubes durch Vermischung mit den Abgasresten und Erwärmung durch die heißen Wände beträgt erfahrungsgemäß etwa 80°. Dann wird nach der Entropietafel, Kurve $v =$ konst. für $v_l = 0{,}47$ die Endtemperatur der Verdichtung 440° (eingekreiste Punkte 1, 2, 3, 4), der Enddruck das 14fache des Anfangsdruckes (Punkt 5, 6, 7, Fig. 127); also bei einem Anfangsdruck von 1 at abs. der Enddruck der Verdichtung

$$p_c = 14 \text{ at abs.}$$

Verbrennung. Die Anfangstemperatur der Verbrennung ist 440°. Die Endtemperatur erhält man (Strecke 8, 9, 10) auf der Wärmekurve mit $v_l = 0{,}083$ Luftgehalt der Feuergase, indem man die Abszisse aufsucht, die um 506 Cal länger ist als die bei 444°. Als Ordinatenachse ist die schiefe Achse zu nehmen, da es sich um Wärmezufuhr bei gleichbleibendem Raume handelt. Die Höchsttemperatur der Verbrennung wird 2004°.

Der Höchstdruck p_z der Verbrennung folgt aus

$$\frac{p_z}{p_c} = 0{,}938 \frac{T_z}{T_c}$$

$$p_z = 0{,}938 \frac{273 + 2004}{273 + 440} p_c = 3{,}0\, p_c$$

und mit

$$p_c = 14 \text{ at}, \quad p_z = 42 \text{ at abs.}$$

Ausdehnung. Der Anfangszustand wird durch den Punkt 11 dargestellt, der in Höhe von 2004° auf der durch 4 gezogenen Linie gleichen Rauminhaltes mit $v_l = 0{,}083$ (Verbrennungslinie) liegt. Man erhält diese Linie durch wagerechte Verschiebung der Tafelkurve für Feuergase mit $v_l = 0{,}083$ (indem man das Pauspapier soweit wagerecht verschiebt, bis die Kurve durch 4 geht, oder durch Abtragen der wagerechten Strecke von der Tafelkurve bis 4 an mehreren Stellen, insbesondere am höchsten Punkt 11).

Der Endraum der Ausdehnung ist das 6,84fache des Anfangsraumes. Um daher den Endpunkt 12 der adiabatischen Ausdehnung zu finden, zieht man zur Lotrechten durch 11 (Adiabate) eine Parallele im Abstand (6,84) des Ausdehnungsmaßstabes, die von der Verbrennungskurve in Höhe von 1111°, der Ausdehnungs-Endtemperatur, getroffen wird. Das Druckabnahme-Verhältnis folgt aus der Tafelkurve $\mathfrak{S}_p$ für $v_l = 0{,}083$ (Punkte 14, 15, 16) durch Abmessen der Strecke 15 bis 16 am Ausdehnungsstab zu $^1/_{11}$, so daß der Ausdehnungsenddruck $\frac{42}{11} = 3{,}82$ at abs. wird.

Das Druck-Raumdiagramm zeigt die Zwischenabbildung in Fig. 127. Der Verlauf der Ausdehnungs- und Verdichtungslinie ergibt sich aus einer Reihe von Punkten, indem man, z. B. von glatten Werten des Ausdehnungsverhältnisses ausgehend, mittels des Ausdehnungsmaßstabes und der Tafelkurve $\mathfrak{S}_v$ die entsprechenden Temperaturen und aus $\mathfrak{S}_p$ die zugehörigen Druckverhältnisse ermittelt (durch Abgreifen mit dem Zirkel).

Die Arbeitswerte und der thermische Wirkungsgrad.

Die absolute Verdichtungsarbeit, für 1 cbm Zylinderinhalt von 0°, 760 mm gerechnet, ist gleich dem Unterschiede der Wärmeinhalte Q_c am Ende und Anfang der Verdichtung. Nach Fig. 127 sind dies 88 Cal.

Die absolute Ausdehnungsarbeit ist gleich dem Unterschiede der Werte Q_v am Anfang und Ende der Ausdehnung; nach Fig. 127 sind dies 310 Cal.

Die Nutzarbeit, im mechanischen Maß gleich der Fläche des Druck-Raum-Diagrammes, Fig. 127, ist gleich dem Unterschiede dieser Werte, also im Wärmemaß

$$310 - 88 = 222 \text{ Cal.}$$

Als Verbrennungswärme aufgewendet sind 506 Cal. Der thermische Wirkungsgrad des Vorganges ist also

$$\eta_{th} = \frac{222}{506} = 0{,}438 .$$

4. Übertragung von Druck-Raumdiagrammen in das Entropiediagramm.

In Fig. 128 sei AB die gegebene p, v-Kurve, z. B. einer Gasmaschine oder Dieselmaschine. Soll die Übertragung in das Entropiediagramm möglich sein, so muß in einem Punkte der Kurve, etwa in A, die Temperatur bekannt sein. Ist sie gleich T_0, so ist für einen beliebigen anderen Punkt, z. B. B,

$$T = T_0 \frac{p\,v}{p_0\,v_0} .$$

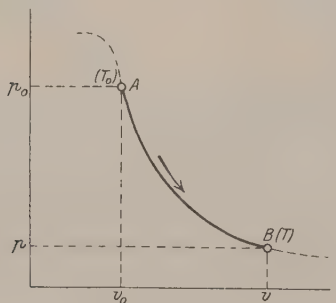


Fig. 128.

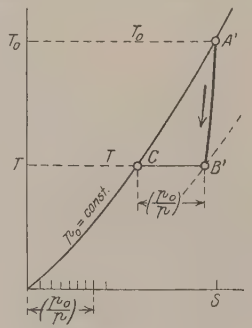


Fig. 129.

In A sei der Druck p_0, in B gleich p. Nun wird A' auf der Entropiekurve der Tafel in Höhe von T_0 angemerkt, Fig. 129. Ferner wird die dem bekannten Druckverhältnis $\frac{p_0}{p}$ entsprechende Strecke $\left(\frac{p_0}{p}\right)$ auf dem Ausdehnungsmaßstab der Tafel abgegriffen und B' in Höhe von T so bestimmt, daß $CB' = \left(\frac{p_0}{p}\right)$ ist. Damit ist B übertragen. Ebenso kann mit beliebigen Zwischenpunkten zwischen A und B verfahren werden.

Über die Anwendung der Entropietafel auf den Arbeitsvorgang der Gasturbine vgl. Abschnitt 82.

63. Die Grundlagen der Dampftabellen und Entropietafeln für Wasserdampf bis zum kritischen Zustand.

Die Veranlassung zu einer von Grund aus neuen Bearbeitung der Dampftabellen[1]) war für den Verfasser einerseits die Absicht,

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1911, S. 1506, W. Schüle, Die Eigenschaften des Wasserdampfs nach den neuesten Versuchen.

das Verhalten des Dampfes in der Dampfmaschine und Dampfturbine bei bedeutend höheren Spannungen als bisher zu untersuchen, andererseits die Tatsache, daß seit dem Jahre 1905 eine Reihe bedeutsamer Versuche mit gesättigtem und überhitztem Wasserdampf ausgeführt worden war, insbesondere im Münchener Laboratorium für technische Physik und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Für die laufenden praktischen Zwecke wäre es zwar kaum nötig gewesen, das Gebiet der Spannungen unter 20 at neu zu behandeln, da dieses Gebiet durch Mollier im Jahre 1906 eine allen Ansprüchen genügende Neubearbeitung erfahren hatte. Jedoch erschien es angesichts des großen Aufwands an wissenschaftlicher Versuchsarbeit wohl der Mühe wert, ein vollständig neues, nur auf die Versuche gegründetes Bild des Verhaltens des Wasserdampfs in den bis dahin erforschten Zustandsgebieten zu entwerfen, selbst wenn von vornherein feststand, daß sich für die technisch üblichen Drücke keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den Darstellungen von Zeuner und Mollier ergeben würden. Für das Gebiet der Hochspannungen, in dem das Versuchsmaterial weder so vollständig, noch im allgemeinen so zuverlässig ist wie bei den gewöhnlichen Drücken, konnte eine Neubearbeitung des Gebiets bis 20 at als Grundlage nur von Vorteil sein.

Für das Gebiet bis 25 at und 220° Sättigungstemperatur sind die neuen Tabellen in Bd. I enthalten, dem auch eine Entropie-Temperatur-Volumen-Tafel in großem Maßstab, die das ganze Sattdampfgebiet bis zum kritischen Zustand umfaßt, sowie eine JS-Tafel bis 20 at und 450° Überhitzungstemperatur beigegeben ist. Dem II. Band ist ferner noch eine JS-Tafel beigefügt, die auch das kritische Gebiet umfaßt (Anhang, Tafel III) sowie zwei Dampftabellen von 20 bis 224 at und von 0° bis 374° Sättigungstemperatur.

Die Aufstellung der Zahlentafeln und die Aufzeichnung der drei Entropietafeln bedingte bei der großen Mehrzahl der Versuche die Interpolation der betreffenden Tafelgrößen für glatte Werte des Druckes und der Temperatur. Wo eine Formel vorliegt, die sich innerhalb des Versuchsbereichs mit den Versuchszahlen in der Genauigkeitsgrenze der Versuche deckt, ist es einfach zu interpolieren. Dieser günstige Fall traf jedoch bei den meisten Versuchen nicht zu. Aus diesem Grunde und um kein willkürliches Element in die Versuchsergebnisse hineinzutragen, wurde daher auf die Verwendung von Interpolationsformeln verzichtet und die Interpolation auf graphischem Wege vorgenommen. Dagegen wurde von der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung, deren Erfahrungswerte — absoluter Nullpunkt der Temperatur und mechanisches Wärmeäquivalent — sehr genau bekannt sind, Gebrauch gemacht. Die Volumina des überhitzten Dampfs sind nach der Gleichung von R. Linde berechnet, die sich den Münchner Versuchen innerhalb des Versuchsgebiets vollkommen anschließt. An der Sättigungsgrenze und jenseits der höchsten Versuchstemperatur wurde sie nicht verwendet.

Im folgenden sind die verwendeten Versuchsreihen mit den zur Beurteilung der Tafelwerte erforderlichen Erläuterungen angeführt, wobei auch einige für den Wasserdampf und für Dämpfe überhaupt wichtige thermodynamische Erörterungen Platz finden.

1. Beziehung zwischen Druck p und Temperatur t des gesättigten Dampfes („Dampfspannungskurve").

a) Im Gebiet von 0° bis 50° liegen die Versuche von K. Scheel und W. Heuse in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugrunde[1]).

b) im Gebiet von 50° bis 200° die Versuche von L. Holborn und F. Henning in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[2]).

Die Drücke unter a) und b) sind in mm-Quecksilbersäule gegeben und waren in kg/qcm umzurechnen. Die Interpolation der Temperaturen für gleiche Intervalle des Druckes (Zahlentafel I) erfolgte auf rechnerischem Wege, da die Intervalle der a. a. O. mitgeteilten, nach Temperaturen geordneten Zahlentafeln klein genug waren, um dies mit einem Fehler von weniger als 0,1° zu ermöglichen;

c) im Gebiet von 200° bis 374° (kritische Temperatur) die Versuche von L. Holborn und A. Baumann in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[3]).

Aus der nach Temperaturen geordneten Zahlentafel konnten die Drücke in kg/qcm unmittelbar entnommen werden. Die Interpolation der Temperaturen für glatte Werte des Druckes (Zahlentafel 1) erfolgte rechnerisch wie unter a) und b).

Die früheren Versuche von Ramsay und Young (bis 270°) und von Cailletet, sowie von Battelli und von de Laval wurden mit den neuen Versuchen verglichen.

Am besten stimmen mit ihnen diejenigen von Ramsay und Young überein. Bezüglich des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur bestehen erhebliche Unterschiede. Am unsichersten erscheinen die Versuche von Battelli. Vor Erscheinen der Versuche von Holborn und Baumann hatte ich mich für einen Verlauf entschlossen, der näher an demjenigen Cailletets als Battellis lag und der sich durch eine schon von van der Waals, später auch von Dieterici[4]) angewendete Formel mit etwas veränderten Konstanten ausdrücken ließ. Nach Erscheinen der neueren Versuche wurden diese, so wie sie in der angegebenen Quelle mitgeteilt sind, übernommen, da sie besonders in der Temperaturmessung, aber auch wohl in der Druckmessung den älteren erheblich überlegen sein dürften.

Die kritische Temperatur wurde von Cailletet zu 365°, von Battelli zu 364,3°, von Dewar und von Strauß zu 370° bestimmt, während Holborn und Baumann ebenso wie Traube und Teichner, übrigens nach gänzlich verschiedenen Verfahren, 374° gefunden haben. Vor Erscheinen der Versuche von Holborn und Baumann hatte ich mich für 370° als wahrscheinlichsten Wert entschieden, und zwar auf Grund der Kurve der spezifischen Gewichte nach Fig. 130. Da sich der Wert von 374° ebensogut mit dieser Darstellung vereinbaren läßt und auch sonst kein Grund vorlag, diesen Wert für weniger zutreffend zu halten[5]), so wurde 374° angenommen.

---

[1]) Annalen der Physik 1910 Nr. 4, Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf zwischen 0° und + 50°.

[2]) Z. V. d. I. 1909 S. 302, Eine neue Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf zwischen 50° und 200°.

[3]) Annalen der Physik 1910 Nr. 5, Über den Sättigungsdruck des Wasserdampfes oberhalb 200°.

[4]) Z. V. d. I. 1905 S. 364.

[5]) Eine geringe Abweichung vom wahren Wert wird möglicherweise, wie in der angegebenen Quelle hervorgehoben, dadurch bedingt, daß bei den hohen

2. Das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes.

a) Zwischen 100° und 180° liegen die Versuche von O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe im Laboratorium für technische Physik der Königl. Technischen Hochschule in München zugrunde[1]). Die Interpolation für gleiche Unterschiede der Temperatur erfolgte auf graphischem Wege unter Aufzeichnung der Versuchswerte. Der Vergleich mit den auf S. 53 der angegebenen Quelle mitgeteilten Interpolationswerten ergab fast völlige Übereinstimmung, wie Zahlentafel I Spalte 2 und 3 zeigt. Die Interpolation der Volumina für glatte Werte des Druckes erfolgte ebenso; die zu den Drücken gehörigen Temperaturen wurden dabei nach 1b) oben eingeführt.

Von Holborn und Henning[2]) sind die Volumina aus den Verdampfungswärmen und der Dampfspannungskurve berechnet. Den Vergleich mit den Münchner Versuchswerten, der an der angegebenen Quelle fehlt, zeigt Zahlentafel I.

Zahlentafel I.

Temperatur Grad	Volumen nach München cbm/kg	Volumen nach München (interp. Schüle) cbm/kg	Volumen nach Holborn und Henning cbm/kg
100	1,674	1,674	1,673
105	1,420	1,420	
110	1,211	1,210	1,210
115	1,037	1,030	
120	0,8922	0,891	0,8912
125	0,7707	0,771	
130	0,6690	0,669	0,6675
135	0,5822	0,5821	
140	0,5091	0,5090	0,5078
145	0,4466	0,4460	
150	0,3921	0,3926	0,3921
155	0,3470	0,3470	
160	0,3073	0,3074	0,3071
165	0,2729	0,2725	
170	0,2430	0,2431	0,2430
175	0,2170	0,2170	
180	0,1943	0,1945	0,1947

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet, besonders wenn man die vollständige Verschiedenheit der Versuchsanordnungen bedenkt.

Die Werte der Dampftabellen entsprechen der dritten Spalte der Zahlentafel I mit einer geringen Berichtigung bei 130 bis 140° gemäß der vierten Spalte.

b) Zwischen 50° und 100° ergab sich das Volumen wie folgt: die Versuchswerte von Battelli, Fairbairn und Tate, Wüllner und Grotrian (zum Teil nach dem Handbuch der Physik von Winkelmann, zum Teil nach Chwolson, Lehrbuch der Physik), sowie die von Holborn und Henning berechneten Werte wurden graphisch aufgetragen; in dieser Figur wurden für glatte Werte des Druckes und der Temperatur die Volumina graphisch interpoliert, wobei der Zusammenhang von Druck und Temperatur wieder nach 1b)

Temperaturen das Wasser lösend auf die Stahlwand des Erhitzungsgefäßes einwirkt und dadurch verunreinigt wird. Über die Größenordnung dieses Einflusses läßt sich vorläufig nichts aussagen.

[1]) Mitteilungen über Forschungsarbeiten, Heft 21 S. 33 bis 35.

[2]) Z. V. d. I. 1909 S. 1769 Zahlentafel 2.

oben angenommen wurde. Die einzelnen Versuchsreihen sind in recht guter Übereinstimmung, ganz besonders zwischen 77 und 80°, wo die Werte von vier verschiedenen Versuchsreihen eng zusammenfallen.

c) Zwischen 0° und 50° wurde das Volumen auf verschiedenen Wegen ermittelt.

α) Die Volumina wurden aus den Verdampfungswärmen nach Henning (von 30° an) und nach Dieterici (0°) unter Interpolation der Zwischenwerte, die sich sicher ausführen läßt, und der Dampfdruckkurve nach Scheel (oben 1a) mittels der Clapeyronschen Gleichung berechnet. Die Werte von dp/dt ließen sich durch Differenzenbildung aus der Scheelschen Zahlentafel ermitteln, mit Ausnahme der Gegend um 0°, wo sie graphisch bestimmt wurden.

β) Die Volumina wurden aus der Gleichung von R. Linde (s. unten) berechnet mit den Sättigungswerten von Druck und Temperatur nach Scheel. Da die Abweichung vom Gasgesetz bei den niedrigen Temperaturen auch an der Sättigungsgrenze gering ist, so ließ sich eine gute Übereinstimmung erwarten, um so mehr, als sich die Lindesche Gleichung auf dem Gasgesetz aufbaut und selbst oberhalb 100° vorzügliche Übereinstimmung für den Sättigungszustand mit den gemessenen Volumenwerten zeigt.

γ) Die Werte von Battelli wurden graphisch aufgetragen.

Den Vergleich zeigt Zahlentafel II.

Zahlentafel II.

Temperatur	Volumen		Volumen nach Henning
	α	β	
°C	cbm/kg	cbm/kg	
0	190,1	206,47	
5	146,6	147,12	
10	105,95	106,38	
15	77,68	77,95	
20	57,62	57,81	
25	43,27	43,38	
30	32,93	32,92	33,01
35	25,19	25,24	
40	19,52	19,54	19,60
45	15,27	15,28	

Außer bei 0° ist die Übereinstimmung gut. Bei diesem Werte ist einerseits die Ermittlung von dp/dt weniger sicher, andererseits schien die Scheelsche Kurve der Werte dp/dt gegen 0° hin eine stärkere Krümmung zu zeigen als bei höheren Temperaturen. Daher rührt das kleinere Volumen nach α) bei 0°. Es dürfte schwer zu entscheiden sein, was richtiger ist. In den Zahlentafeln sind die Werte unter β) aufgenommen.

Für glatte Werte des Druckes wurden die Volumina nach der Lindeschen Gleichung mit den Sättigungstemperaturen nach Scheel und Heuse berechnet.

d) Zwischen 180° und 270° wurde das Volumen aus Versuchen von Ramsay und Young ermittelt[1]).

Dabei war folgendes zu beachten. Die Versuche, bei denen der Dampf in einer langen Röhre aus Wasserstandsglas vom überhitzten Zustand aus bei gleichbleibender Temperatur verdichtet wurde, bis die Sättigung erreicht war, ergaben in der Nähe der Sättigungsgrenze eine erheblich langsamere Zunahme des Druckes mit abnehmendem Volumen als in größerer Entfernung. Wegen dieser Erscheinung, die von Ramsay und Young eingehend gewürdigt und

[1]) Philos. Transactions of the Royal Society of London, T. 183. 1892: On some of the properties of water and steam.

aus der Oberflächenwirkung der Glaswand auf den Dampf erklärt wurde, können die Sättigungsvolumina (und die Drücke) den Versuchen nicht ohne weiteres entnommen werden. Ramsay und Young verfuhren so, daß sie das Sättigungsvolumen mittels ihrer Dampfdruckkurve und der Regnaultschen Werte der Verdampfungswärmen (soweit letztere reichen, nämlich bis 230°) berechneten, in ihre graphische Tafel eintrugen und das letzte (unsichere) Stück der Isotherme hiernach berichtigten. Über 230°, bis 270°, wo dieses Mittel versagt, wurde das Sättigungsvolumen durch wiederholte graphische Ausgleichung aus den Versuchsergebnissen ermittelt.

In Anbetracht dieser Umstände, wonach also die Ramsayschen Zahlen für das Volumen nicht unmittelbare Versuchswerte darstellen, trug ich die Versuchsergebnisse selbst graphisch auf und zog mit Hilfe der Ramsayschen Sättigungswerte zunächst eine ausgleichende Kurve bis zur Höhe des der Temperatur entsprechenden Sättigungsdruckes nach 1c) oben. Mittels der so gewonnenen Sättigungsvolumina wurden die Verdampfungswärmen r berechnet und in ein graphisches Bild der Verdampfungswärmen nach Henning eingetragen. Die hierbei auftretenden Abweichungen von der Stetigkeit wurden graphisch ausgeglichen, und mit diesen ausgeglichenen Werten von r wurden rückwärts wieder die Volumina berechnet. Als diese Werte in das Bild der Ramsayschen Isothermen eingetragen wurden, ergab sich, daß sie sich ebenso stetig an das Überhitzungsgebiet anschließen ließen wie die Ramsayschen Werte. Dies geschah für sämtliche Versuchsdrücke, womit sich eine neue p, v-Grenzkurve ergab. Aus dieser endgültigen Kurve wurden die Volumina für gleiche Intervalle des Druckes und der Temperatur auf graphischem Wege gewonnen.

e) Schwieriger lagen die Verhältnisse von 270° bis zur kritischen Temperatur. Hier liegen allerdings Volumenmessungen ähnlicher Art, wie von Ramsay, von Battelli vor. Aber diesen Versuchen haftet in der Nähe der Sättigung die gleiche Schwierigkeit an wie denen von Ramsay mit dem Unterschied, daß Battelli die Ursache der erwähnten Erscheinung nicht in dem Einfluß der Gefäßoberflächen, sondern in der Natur des Dampfes sucht. In der Tat ist aber, wie neuerdings allgemein anerkannt sein dürfte, die von Ramsay angegebene Ursache die richtige. Jedenfalls können also die von Battelli angegebenen Sättigungsvolumina nicht die richtigen sein. Aber auch in den Sättigungsdrücken findet man erhebliche Abweichungen von den neuen Versuchen. Ganz besonders in der Nähe des kritischen Punktes machen sich Widersprüche bemerkbar. Die Battellische Isotherme von 371,6° zeigt bereits den typischen Verlauf der reinen Überhitzungsisothermen, wie er z. B. von der Kohlensäure bekannt ist, während die kritische Temperatur nach den Versuchen von Holborn und Baumann erst bei 374° liegen soll. Macht man die Annahme, daß bei den Battellischen Versuchen die Drücke richtig gemessen sind, so folgt aus der Holbornschen Dampfdruckkurve, daß die hohen Temperaturen bei Battelli um rund 3,5° zu niedrig gemessen sind. Die erwähnte Isotherme würde darnach eine Temperatur von 371,6 + 3,5 = 375,1° besitzen, also in der Tat im Überhitzungsgebiet verlaufen.

Man könnte nun wie unter d) verfahren; jedoch liegen für das kritische Gebiet gar keine Messungen der Verdampfungswärme vor, und diese ändert sich auch in dem Gebiete sehr schnell mit der Temperatur. Eine willkürliche graphische oder formelmäßige Extrapolation von r bis zum kritischen Punkt auszuführen, wie es schon geschehen ist, konnte ich mich nicht entschließen.

Es gibt aber noch einen Weg, die Volumina im kritischen Gebiet, insbesondere aber das kritische Volumen selbst, mit größerer Wahrscheinlichkeit zu ermitteln. Trägt man die reziproken Werte des spezifischen Volumens v_s und σ des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit im Siedezustand (also die spezifischen Gewichte) als Ordinaten zu den Siedetemperaturen als Abszissen auf, Fig. 130, so erhält man zwei Kurvenäste, die im kritischen Punkt K stetig ineinander übergehen müssen. Da die kritische Temperatur bekannt ist, so liegt auch die Endtangente in K fest. Die Kurve zeigt nun bei vielen Stoffen die Eigenschaft, daß die Mitten ihrer in Richtung der Ordinatenachse liegen-

den Sehnen genau oder sehr angenähert auf einer Geraden liegen (Gesetz der geraden Mittellinie nach Mathias und Cailletet). In Fig. 130 wurde nun zunächst der untere Kurvenast soweit eingetragen, als es nach den vorausgegangenen Ermittlungen möglich ist, also bis zum reziproken Wert $1 : v_s$ des Dampfvolumens bei 270°. Auch die von Battelli angegebenen Werte

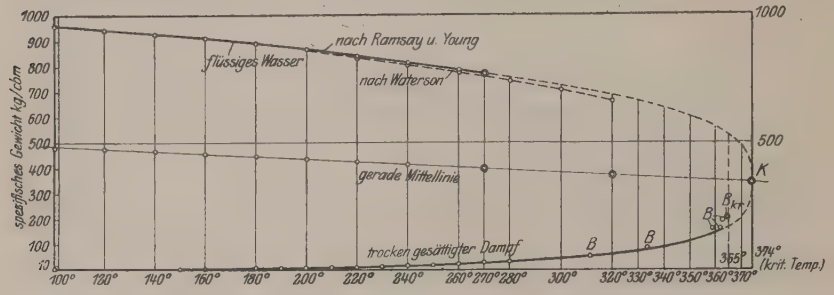


Fig. 130.

bis 365° wurden eingetragen. Nach den früheren Erörterungen werden diese Punkte nicht auf der wahren Kurve liegen können.

Der obere Kurvenast für die Flüssigkeit wurde nach den Versuchen von Ramsay und Young über das spezifische Volumen des flüssigen Wassers eingetragen, die ebenfalls bis 270° reichen und als sehr zuverlässig gelten können. Bis 200° liegen auch Versuche von Hirn vor, die gut mit denen von Ramsay übereinstimmen, wie Zahlentafel III zeigt.

Zahlentafel III.

Temperatur	Spezifisches Volumen des flüssigen Wassers		
	nach Ramsay und Young	nach Hirn	nach Waterson
°C	l/kg	l/kg	l/kg
100	1,0432	1,04315	1,0433
110	1,0513		
120	1,0592	1,05992	
130	1,0678		
140	1,0772	1,07949	1,0813
150	1,0878		
160	1,0995	1,10149	
170	1,1124		
180	1,1260	1,12678	1,1309
190	1,1407		
200	1,1566	1,15777	1,1612
210	1,1733		
220	1,1914		1,1986
230	1,2112		
240	1,2320		1,2397
250	1,2533		
260	1,2755		1,2896
270	1,2985		
280			1,3479
300			1,4181
320			1,5098

Eine weitere Versuchsreihe von Waterson (nach Chwolson, Physik) reicht bis 320°. Sie zeigt etwas größere Volumina, also kleinere Ordinaten als die andern Versuche. Nach der Quelle sollen die Watersonschen Versuche weniger sicher sein. Trotzdem wurden sie in Fig. 130 eingetragen. Sie zeigen einen regelmäßigen Verlauf und geben jenseits des Gebietes der Ramsayschen Versuche (über 270°) wenigstens die Richtung an, in der sich die weitere Änderung vollzieht. Mit Hilfe der gestrichelten Kurve ist es möglich, die Kurve nach Ramsay mit guter Wahrscheinlichkeit bis etwa 320° zu verlängern. Bildet man nun die Mittellinie im Gebiet zwischen 100° und 270°, so findet man, daß sie, außer bei 100° und 120°, von einer Geraden so gut wie gar nicht abweicht. Verlängert man diese Gerade bis 320° und ergänzt den unteren Kurvenast zwischen 270° und 320° unter der Annahme, daß diese Verlängerung die Mittellinie ist, so verläuft die Kurve nahe bei den Battellischen Werten.

Man wird daher nicht weit fehl gehen, wenn man nach Analogie andrer Stoffe die Annahme macht, daß die Mittellinie auch auf der Endstrecke von 320° bis 374° nicht mehr wesentlich von der Geraden abweicht. Die Verlängerung bis 374° ergibt dann zunächst das kritische spezifische Gewicht zu 345 kg/cbm oder das kritische Volumen zu 2,9 l/kg (gegen 4,812 l nach Battelli). Aus Fig. 130 dürfte klar hervorgehen, daß das Battellische kritische Volumen (B_{kr}) nicht wohl richtig sein kann, denn eine so scharfe Krümmung der Mittellinie von 320° bis 374° ist nicht zu erwarten, da sie bis 320° ganz geradlinig verläuft.

Wie nun der Verlauf der Kurve von 270° an bis zum kritischen Punkt gewonnen wurde, ist am anderen Orte ausführlicher beschrieben. Erwähnt sei hier nur, daß in diesem Gebiet auch die Verdampfungswärme unbekannt ist und mit den Volumenwerten in Übereinstimmung zu ermitteln war.

Nach mancherlei Versuchen gelang es, die notwendige Übereinstimmung der Größen untereinander, stetigen Verlauf der verschiedenen Gesetzmäßigkeiten und guten Anschluß an die vorhandenen Versuchsergebnisse zu erreichen. Der Interpolation in dem Gebiet zwischen 320° und 370° dürfte hierdurch viel von ihrer sonstigen Willkürlichkeit genommen sein.

Zu bemerken ist noch, daß das Flüssigkeitsvolumen unter 100° nach den von Thiesen angegebenen Werten für die Dichte des Wassers berechnet wurde, die das Endergebnis aller in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Versuche darstellen.

3. Die Verdampfungswärme r.

Dem Gebiet zwischen 30° und 180° liegen die Werte von F. Henning zugrunde[1]). Die Werte für Zwischentemperaturen wurden proportional eingerechnet. Die Interpolation für glatte Werte des Druckes erfolgte derart, daß die zugehörigen Temperaturen nach 1b) oben ermittelt und hiernach die Verdampfungswärmen eingerechnet wurden.

Die Verdampfungswärme bei 0° wurde nach Dieterici zu $r = 594{,}8$ angenommen, ein Wert, der sich an die Henningschen Werte sehr gut anschließt.

Von 180° bis 270° sind die Verdampfungswärmen mit Hilfe der Volumenmessungen von Ramsay und Young und durch wiederholte Ausgleichung bestimmt worden, wie oben unter 2d) ausführlich erörtert ist.[2]) Zwischen 270° und dem kritischen Punkt, wo $r = 0$ wird, wurde nach 2e) oben verfahren.

---

[1]) Z. Ver. deutsch. Ing. 1909 S. 1768, „Die Verdampfungswärme des Wassers und das spezifische Volumen seines Dampfes zwischen 30° und 180° C“. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

[2]) Nach den Berechnungen von Eichelberg, Forsch. Arb. 220, und Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1922, S. 275 ist es wahrscheinlich, daß in diesem Gebiet die Verdampfungswärme kleinere Werte, als nach den obigen Ermittlungen,

Aus Fig. 130 ist neben anderm der Verlauf der Verdampfungswärme von 0° bis zum kritischen Punkt in Funktion der Temperatur ersichtlich.

4. Flüssigkeitswärme.

Von 40° bis 300° wurden die Werte von q nach der von Dieterici[1]) angegebenen Formel der mittleren spezifischen Wärme

$$c_m = 0{,}9983 - 0{,}00005184\,t + 0{,}0000006912\,t^2$$

berechnet, für die höchsten Temperaturen mit einer weiter unten zu besprechenden Ergänzung. Für gleiche Druckunterschiede wurde die Interpolation zeichnerisch vorgenommen.

Von 0° bis 40° sind die von Dieterici am gleichen Ort angegebenen spezifischen Wärmen verwendet, aus denen auf zeichnerischem Wege die Flüssigkeitswärmen bestimmt wurden.

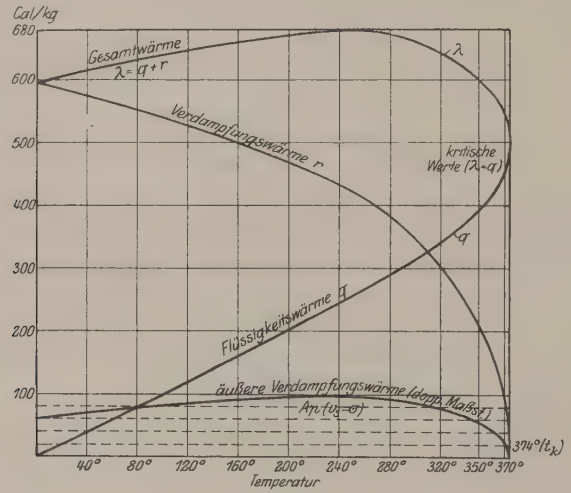


Fig. 131.

Für Temperaturen über 300° liegen keine Versuche vor. Zur Ermittlung der Flüssigkeits- und Gesamtwärme und zur Fortsetzung der TS- und JS-Diagramme bis zum kritischen Punkt ist es jedoch unumgänglich nötig, die spezifische Wärme der Flüssigkeit auf der unteren Grenzkurve zu kennen. Die Temperatur von 300°, bis zu welcher die Versuche von Dieterici reichen, liegt nicht mehr so weit von der kritischen entfernt, daß es von vornherein aussichtslos erschien, durch geeignete Ergänzungen Ergebnisse zu gewinnen, die für technische Zwecke vorläufig hinreichend genau sind.

Wegen der Nähe des kritischen Punktes ist es hierbei unerläßlich, die Begriffe der Flüssigkeitswärme und der spezifischen Wärme der Flüssigkeit näher zu erläutern.

Man kann sich flüssiges Wasser von 0° in zweifacher Weise in den Siedezustand gebracht denken:

a) Das kalte Wasser wird unter den Siededruck p gesetzt und danach bei unveränderlichem Druck bis zur Siedetemperatur erwärmt. Dies ist der

---

besitzt. Jedoch liegt noch kein Versuchsmaterial vor, durch das der wahre Verlauf von r endgültig festgelegt wäre. Gleiches gilt mit Rücksicht auf die Clapeyronsche Gleichung für das spez. Volumen. Vgl. auch Abschn. 9.

[1]) Z. Ver. deutsch. Ing. 1905, S. 362.

Vorgang im Dampfkessel, wenn das Wasser mittels Speisepumpe in den Kessel gebracht wird. Der zum Speisen von 1 kg Wasser nötige Arbeitsaufwand ohne Nebenverluste beträgt $p\sigma_0$ mkg (Speisungsaufwand). Der Wärmeaufwand, um das Wasser von 0^0 unter diesen Umständen in Siedetemperatur zu versetzen, ist die von Zeuner so bezeichnete Flüssigkeitswärme q. Diese Wärme wird zur Temperatursteigerung und zur Leistung der Ausdehnungsarbeit $p(\sigma - \sigma_0)$ verbraucht, Fig. 132, Fläche $ABCD$.

Im TS-Diagramm erscheint q als Fläche unter $A'B'C'$ Fig. 133[1]), also nicht als die unter der Grenzkurve $A'C'$ liegende Fläche (von der sie allerdings

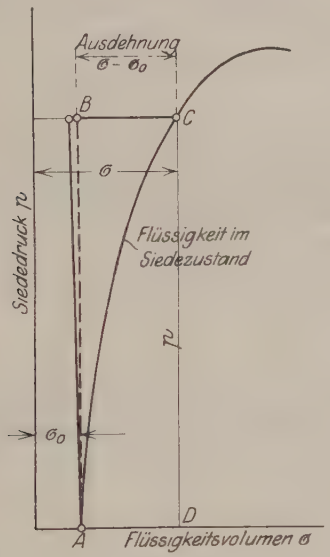


Fig. 132.

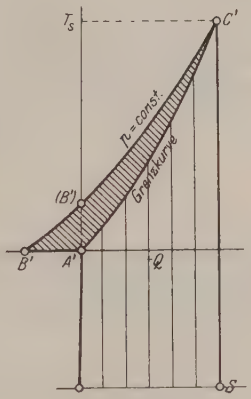


Fig. 133.

erst im kritischen Gebiet merkbar abweicht). Die auf dem Wege ABC, Fig. 132, zuzuführende Wärme ist nämlich nach dem ersten Hauptsatz um das Wärmeäquivalent der Fläche ABC größer als die Wärme, die bei Erwärmung nach der Grenzkurve AC zuzuführen ist. Der Fläche ABC in Fig. 132 ist die Fläche $A'B'C'$ in Fig. 133 äquivalent. Je nachdem man sich den Druck des flüssigen Wassers isothermisch oder adiabatisch auf den Sättigungsdruck gebracht denkt, gilt der ausgezogene oder gestrichelte Verlauf von AB bzw. $A'B'$. Praktisch verschwindet dieser Unterschied vollständig, da die Zusammendrückbarkeit des flüssigen Wassers von 0^0 sehr gering ist.

b) Das kalte Wasser wird bei allmählich zunehmendem Druck und Volumen so erwärmt, daß es stets die dem Druck entsprechende Siedetemperatur besitzt, ohne daß Verdampfung erfolgt. Im Entropiediagramm erscheint die hierzu aufzuwendende Wärme Q als Fläche unter der Grenzkurve $A'C'$, Fig. 133. Man erhält daher

$$q = Q + Ap(\sigma - \sigma_0) - A\int_{0^0}^{t^0} p\, d\sigma,$$

wobei die zwei letzten Glieder die Fläche ABC in Fig. 132 bzw. $A'B'C'$ in Fig. 133 im Wärmemaß darstellen.

[1]) Fig. 6 a. a. O. ist verzeichnet.

Die Flüssigkeitswärme q ist also immer größer als Q. Der Unterschied $q - Q$ erreicht aber erst bei 30 kg/qcm ungefähr 0,1 Cal, kann also bis dahin vernachlässigt werden. Bis zum kritischen Punkte wächst er auf rd. 2,6 Cal, bleibt somit immer noch klein.

Bei den Versuchen von Dieterici wurde das Wasser in einem geschlossenen Gefäß, das es nicht ganz ausfüllte, erhitzt. Dabei verdampft ein kleiner Teil des Wassers, dessen Verdampfungswärme in Abzug gebracht ist. Die Wärmemengen $c_m t$ nach der Formel von Dieterici sind praktisch identisch mit dem obigen Q nach Fall b), nicht mit der Flüssigkeitswärme q. Um diese letztere zu erhalten, hat man den oben angegebenen Wert zu $c_m t$ hinzuzufügen. Bei 300° sind dies rd. 0,5 Cal. Von 220° an ist in den Zahlentafeln diese Berichtigung angebracht.

Über die Flüssigkeits- und spezifische Wärme oberhalb 300° vgl. unten unter 6. Entropie.

5. Energie, äußere und innere Verdampfungswärme, Wärmeinhalt und Gesamtwärme.

Aus der Zustandsänderung unter 4b) erhält man die in der Flüssigkeit verbleibende Wärme, die Energie der Flüssigkeit, wenn man die äußere Ausdehnungsarbeit $\int p\, d\sigma$ von Q abzieht. Es ist also

$$u_f = Q - A \int_0^t p\, d\sigma$$

oder

$$u_f = q - A\, p\, (\sigma - \sigma_0).$$

Die Energie u_f der Flüssigkeit ist also nicht völlig identisch mit der Flüssigkeitswärme, sondern etwas kleiner als diese. Bei 20 at beträgt der Unterschied allerdings erst 0,1 Cal.

Die Energie des gesättigten Dampfes ist

$$u_s = u_f + \varrho$$

mit ϱ als innerer Verdampfungswärme.

Der Wert von ϱ folgt aus

$$\varrho = r - A\, p\, (v_s - \sigma),$$

wobei das zweite Glied die äußere Verdampfungswärme ist. ϱ und $A\, p\, (v_s - \sigma)$ sind in den Zahlentafeln enthalten. Zunächst wurden die letzteren Werte berechnet, aufgezeichnet, vgl. Fig. 131, und ausgeglichen. ϱ wurde als Unterschied von r und diesen Werten gebildet. Die äußere Verdampfungswärme erreicht bei rd. 230° einen Höchstwert von 48 Cal/kg.

Unter Gesamtwärme (λ) wird der gesamte unmittelbare Wärmeaufwand verstanden, der erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 0° unter den Umständen, wie sie in einem Dampfkessel vorliegen (4a oben), in trocken gesättigten Dampf zu verwandeln. Dieser Wert ist

$$\lambda = q + r,$$

er ist ebenfalls in den Zahlentafeln enthalten und als Summe von q und r ausgerechnet worden. Die Dezimalen wurden bei höheren Drücken weggelassen, da hier auch die Dezimalen von r nicht mehr sicher sind. λ hat, wie aus Fig. 131 ersichtlich, bei 250° oder 40,5 at einen Höchstwert von 680 Cal/kg. Im kritischen Punkt ist $\lambda = q$, weil $r = 0$ ist, und zwar rd. 500 Cal/kg.

Unter Wärmeinhalt versteht man den aus dem ersten Hauptsatz sich ergebenden Ausdruck (Bd. I Abschn. 90)

$$i = u + A\, p\, v.$$

Für die Flüssigkeit ist

$$i_f = q - A\, p\, (\sigma - \sigma_0) + A\, p\, \sigma = q + A\, p\, \sigma_0.$$

Für trockenen Dampf wird

$$i_s = u_f + \varrho + A p v_s$$

und daraus folgt

$$i_s = \lambda + A p \sigma_0 .$$

Der Wärmeinhalt von Flüssigkeit und Dampf ist hiernach um den (ideellen) Speisungsaufwand (vgl. 4a oben) größer als die Flüssigkeits- bzw. Gesamtwärme. Da die lezteren Werte die Energiemengen darstellen, die der Dampf als Wärme aus der Feuerung aufzunehmen hat, so sind die Werte λ, nicht diejenigen von i in die Zahlentafeln aufgenommen; dagegen sind für die Aufzeichnung der JS-Tafel die Werte i verwendet worden. Der Unterschied beläuft sich bei 20 at erst auf $\frac{1}{427} \cdot 20 \cdot 10000 \cdot 0{,}001 =$ rd. 0,5 Cal, beim kritischen Druck auf rd. 5 Cal.

Der Zuwachs des Wärmeinhalts im Heißdampfgebiet von der Sättigungsgrenze aus wurde auf Grund der Münchener Versuche über die spezifische Wärme c_p des überhitzten Wasserdampfs[1]) auf tabellarischem Wege durch Weiterschreiten um kleine Temperaturbeträge Δt bei konstantem Druck berechnet. Nach den Ergebnissen dieser umfangreichen Berechnung sind in der JS-Tafel die Wärmeinhalte im Heißdampfgebiet bis 450° aufgetragen und in der TS-Tafel die Linien konstanten Druckes verzeichnet worden.

6. Entropie S.

a) Entropie der Flüssigkeit, S_f.

Aus der spezifischen Wärme des Wassers auf der Grenzkurve, wie sie von Dieterici angegeben ist, ließe sich der Entropiezuwachs unmittelbar ermitteln. Es ist

$$dS_f = \frac{c\,dT}{T},$$

also

$$S_f = \int_0^T \frac{c\,dT}{T}.$$

Dabei ist aber zu beachten, daß die von Dieterici angegebene Formel

$$c = 0{,}9983 - 0{,}0001037\,t + 0{,}000002073\,t^2$$

nicht von 0°, sondern von 40° an gilt, während c für die Temperaturen zwischen 0° und 40° nicht durch eine einfache Formel dargestellt werden kann (Dieterici). Bei der Berechnung der Entropie wurde daher bis 40° so verfahren, daß die Werte c/T für hinreichend kleine Unterschiede Δt ausgerechnet wurden. Der Zuwachs der Entropie ist dann für die Stufe Δt gleich $\Delta t \cdot c/T$. Von 40° bis 300° kann ΔS formelmäßig aus der Gleichung

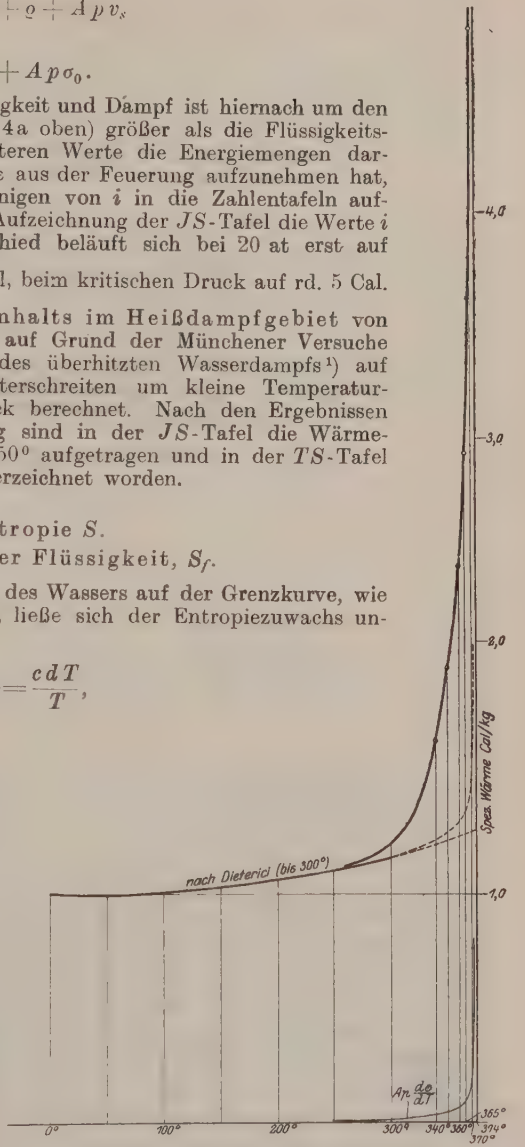


Fig. 134.

[1]) Band I Abschn. 13.

für c berechnet werden (Bd. I, Abschn. 48). Oberhalb 300° wurde auf Grund der folgenden Erwägungen versucht, wahrscheinliche Werte der Entropie und der Flüssigkeitswärme zu ermitteln.

Es lag zunächst nahe, die von Dieterici angegebenen Werte von c bis zum kritischen Punkt, der ja nicht mehr weit entfernt ist, zu extrapolieren. Man könnte dabei so verfahren, daß man c in die zwei Teile zerlegt, die zur Vermehrung der inneren Energie (c_i) und zur Leistung der Ausdehnungsarbeit verbraucht werden. Der letztere Betrag ist $Ap\frac{d\sigma}{dT}$, und man hat

$$c = c_i + Ap\frac{d\sigma}{dT}.$$

Nun kann man c_i zeichnerisch fortsetzen, während man das zweite Glied nach der Kurve der Flüssigkeitsvolumina bestimmen kann. Man erhält auf diese Weise von etwa 340° ein sehr rasches Wachstum von c und beim kritischen Punkt $c = \infty$, weil $\frac{d\sigma}{dT} = \infty$. In Fig. 134, gestrichelte Kurven, ist das Ergebnis zu erkennen.

Dieses Wachstum von c ist jedoch, wie die weitere Verwendung der Werte für das TS- und JS-Diagramm erkennen ließ, noch weitaus nicht schnell genug. Vielmehr mußte auf Grund weiterer Erwägungen der in Fig. 134 ausgezogen eingetragene Verlauf der spezifischen Wärme angenommen werden.

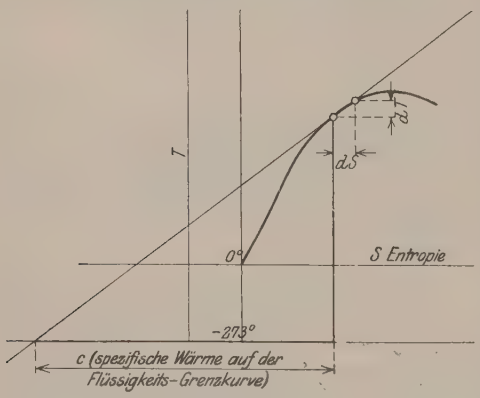


Fig. 135.

Sollte daher das kritische Gebiet in den Entropietafeln nicht ganz wegfallen, so blieb nur übrig, den kritischen Teil der unteren Grenzkurve im TS-Diagramm nach Wahrscheinlichkeit aufzutragen. Es gibt mehrere Anhaltspunkte, die dies ohne unzulässige Willkür ermöglichen, wie a. a. O. näher gezeigt ist. Nachdem dies ausgeführt war, konnten umgekehrt auch die Flüssigkeitswärmen im kritischen Gebiet, wie sie in den Tabellen und in Fig. 131 enthalten sind, ermittelt werden, sowie durch Addition von r die Gesamtwärmen λ bis zum kritischen Punkt. Außerdem wurden die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit aus dem Verlauf der unteren Grenzkurve im kritischen Gebiet ermittelt, wobei von dem Umstande Gebrauch gemacht wurde, daß im TS-Diagramm die Subtangente der Grenzkurve gleich der spezifischen Wärme ist, Fig. 135. In Fig. 134 sind diese Werte eingetragen (ausgezogene Kurve). Der Vergleich mit der gestrichelten Kurve läßt erkennen, daß das Wachstum von c im kritischen Gebiet nicht allein durch die erhebliche Zunahme der äußeren Arbeit bedingt sein kann. Die innere Arbeit und mit ihr der Wert c_i scheinen in diesem Gebiet viel rascher anzuwachsen, als nach der Kurve von Dieterici zu erwarten war. Irgendwelchen Anhalt dafür kann man dieser Kurve leider nicht entnehmen, jedoch ist es wahrscheinlich, daß die äußersten Werte von Dieterici in der Gegend um 300° zu klein sind. Die Versuche selbst liefern unmittelbar nur die mittleren spez. Wärmen zwischen 40° und der Endtemperatur, aus denen die wahren spez. Wärmen, besonders bei raschen Änderungen schwer mit Sicherheit zu ermitteln sind. Der Verlauf von c nach Fig. 134 harrt ebenso wie derjenige der Volumina im kritischen Gebiet noch der Bestätigung durch den Versuch.

Der Zuwachs der Entropie bei der Verdampfung, durch den der Verlauf der oberen Grenzkurve im TS- und JS-Diagramm bedingt wird, ist gleich r/T und konnte somit aus r und T für glatte Werte der Temperatur und des Druckes errechnet werden.

Im Heißdampfgebiet wurde der Zuwachs von der Sättigungsgrenze an auf Grund der Münchener Versuche über die spezifische Wärme nach dem in Bd. I, 48 angegebenen Verfahren, jedoch auf tabellarischem Wege bestimmt.

7. Thermischer Wirkungsgrad des Dampfmaschinen- und Turbinenprozesses bis zum kritischen Dampfdrucke.

Auf vorstehender Grundlage sind die in Fig. 136 und im Anhang unter VI enthaltenen thermischen Wirkungsgrade für gesättigten Dampf und überhitzten Dampf von 350° nach dem in Bd. I, angegebenen Verfahren bestimmt

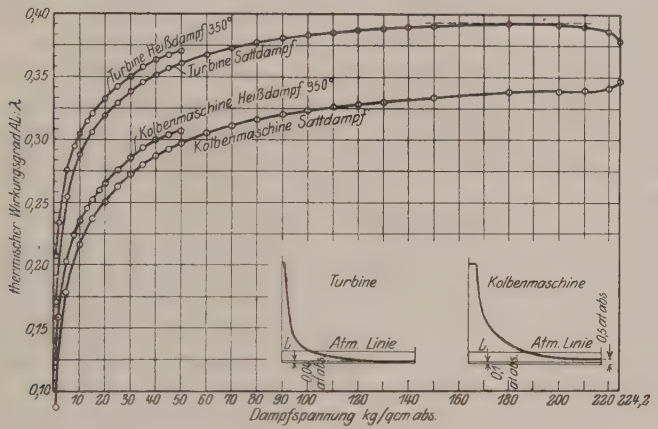


Fig. 136.

worden. Die Nebenfiguren lassen die angenommenen Endspannungen bzw. Gegendrücke erkennen. Für überhitzten Dampf ist der Wirkungsgrad bei beiden Maschinengattungen um rd. 2 v. H. bei üblichen, um rd. 1 v. H. (absolut) bei sehr hohen Drücken besser als für gesättigten Dampf. Im Verhältnis zum gesättigten Dampf ist bei 10 at der überhitzte Dampf mit 8,8 v. H. bei der Kolbenmaschine, mit rd. 6 v. H. bei der Turbine, bei 50 at mit 3,4 v. H. bei der Kolbenmaschine, mit 2,8 v. H. bei der Turbine im Vorteil.

Mit wachsender Dampfspannung wächst bei der Kolbenmaschine der Wirkungsgrad bis zum kritischen Drucke, wo er rd. 35 v. H. beträgt. Bei der Turbine wird kurz vor dem kritischen Druck ein Höchstwert von rd. 39 v. H. erreicht.

Das Wachstum des Wirkungsgrades, das in dem Gebiet zwischen 1 und 5 at, besonders bei den niedrigen Drücken, sehr rasch ist, wird mit zunehmendem Dampfdruck immer langsamer. Bei 50 at werden bereits rd. 30 v. H. von der Kolbenmaschine, rd. 36,5 v. H. von der Turbine erreicht.

VI. Ausgewählte Abschnitte aus verschiedenen Gebieten.

64. Kalorimetrie der Dampfmaschine.[1])

a) Übersicht.

Die Leistung und der Dampfverbrauch sind für den praktischen Dampfmaschinenbetrieb die beiden wichtigsten Größen. Die Leistung wird mit Hilfe der Indikatordiagramme, der Dampfverbrauch durch Messung der Speisewasser- oder Kondensatmengen bestimmt.

Aus dem Indikatordiagramm geht lediglich der Druck, das augenblickliche Gesamtvolumen des arbeitenden Dampfes und damit die Arbeit dieses Dampfes hervor; nur wenn der Dampf gesättigt ist, auch die Temperatur. Dagegen bleibt der Feuchtigkeitsgrad und, bei überhitztem Dampf, die Temperatur im Indikatordiagramm zunächst unbestimmt. Deshalb kann auch der Dampfverbrauch aus diesem Diagramm nicht, wenigstens nicht genau, berechnet werden.

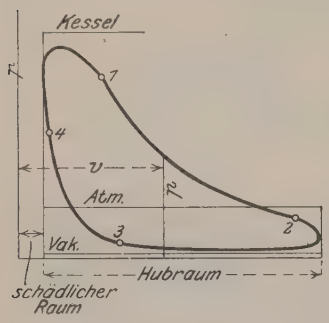


Fig. 137.

Wenn jedoch das dem Zylinder bei jedem Arbeitshub zugeführte Dampfgewicht gemessen und außerdem ermittelt wird, wieviel Dampf bei jedem Arbeitshub im Zylinder zurückbleibt, so kann mit Hilfe des Indikatordiagramms der genaue Dampfzustand wenigstens an solchen Stellen des Arbeitshubes bestimmt werden, wo das Dampfgewicht unverändert bleibt, also während der Expansions- und Kompressionsperiode, 1 bis 2 und 3 bis 4 Fig. 137.

In diesen Gebieten können dann auch die Wärmemengen ermittelt werden, die aus dem Dampf in die Zylinderwandungen oder aus diesen in den Dampf übergehen.

Dies ist der eine Teil der im folgenden zu lösenden Aufgabe.

---

[1]) Mit dieser Aufgabe haben sich schon Hirn und Clausius befaßt, später hauptsächlich Grashof, Zeuner und in England Rankine, — in neuerer Zeit besonders Boulvin, Schröter, Krauß.

Ungleich verwickelter sind die Zustandsverhältnisse des Zylinderdampfes während der Einströmperiode (4 bis 1) und Ausströmperiode (2 bis 3) Fig. 137.

Zu Beginn der Einströmung (Punkt 4) ist ein Teil des Zylinderraums und der schädliche Raum, zusammen V_4, mit dem Kompressionsdampf erfüllt, dessen Druck und Temperatur im normalen Falle mehr oder weniger tief unter den Frischdampfwerten liegen. Mit diesem Restdampf mischt sich der Frischdampf und im Laufe der Einströmung (4 bis 1) wächst die im Zylinder enthaltene Dampfmasse allmählich bis auf ihren Endwert am Ende der Füllung (1) an. Die Zwischenzustände zwischen 4 und 1 sind wieder nur durch Druck und Gesamtvolumen bestimmt; Feuchtigkeit und Temperatur können nicht ermittelt werden. Nur der Endzustand bei 1 läßt sich unter Zuhilfenahme der Dampfverbrauchszahl bestimmen. Wichtiger als diese Zwischenzustände ist die Wärmemenge, die während der ganzen Einströmungsdauer vom Dampf an die Wände übergeht, weil durch sie der Dampfverbrauch wesentlich beeinflußt wird (Eintrittsabkühlung).

Etwas einfacher liegen die Verhältnisse während der Ausströmung (2 bis 3). Der Dampfzustand im Zylinder kann hier wenigstens mit einiger Annäherung bestimmt werden. Auch hier ist es wichtig, die Wärmemenge kennen zu lernen, die während der ganzen Ausströmdauer von den Wänden an den Dampf übergeht.

Die Feststellung dieser beiden Wärmemengen, sowie der gesamten aus der Maschine austretenden, in den Kondensator übergehenden Dampfwärme bildet den zweiten Teil unserer Aufgabe.

Bei der Lösung wird die rein rechnerische und die graphische Behandlung (mittels der Entropie-Temperaturdiagramme) vereinigt werden.

Bezüglich der graphischen Behandlung der Aufgabe ist folgendes vorauszuschicken.

Wäre die im Zylinder befindliche Dampfmasse während des ganzen Arbeitsspieles die gleiche, etwa gleich der am Ende der Füllung (1) im Zylinder enthaltenen Menge, so wäre das Indikatordiagramm die Abbildung eines Kreisprozesses im Sinne von Bd. I, Abschn. 100, den man sich etwa bei Punkt 1 mit dem trockenen, feuchten oder überhitzten (wirklichen) Dampfzustand beginnend und endigend denken könnte. Während der Expansion, Strecke 1 bis 2, unterscheidet sich die Zustandsänderung dieses **gedachten** Kreisprozesses in keiner Weise von der des wirklichen Vorganges. Während der Ausströmung, Strecke 2 bis 3, ist dagegen der Unterschied sehr erheblich. Im wirklichen Vorgang werden in dieser Zeit dem augenblicklich im Zylinder enthaltenen Dampfrückstand nur verhältnismäßig geringe Wärmemengen seitens der Wände zugeführt oder entzogen, der Dampf selbst bleibt entweder trocken gesättigt oder entfernt sich nicht weit von diesem Zustand.

Im gedachten Kreisprozeß dagegen müßten der Dampfmasse, damit sie im Zylinder die bedeutende Druck- und Raumänderung (von 2 bis 3) erleide, ganz erhebliche und ungefähr ebenso große Wärmemengen entzogen werden, wie im wirklichen Vorgang im Kondensator. Der Zustand der im Zylinder verbleibend gedachten, gesamten Dampfmenge ist in jedem Augenblick gänzlich verschieden von dem wahren Zustand der Zylinderrückstände.

Auch während der Kompression stimmt die wahre Zustandsänderung, die oft in das Überhitzungsgebiet hineinreicht, nicht im geringsten mit der Zustandsänderung der Gesamtmasse im gedachten Kreisprozeß überein, in dem die Dampfnässe sehr bedeutend ist und gegen Punkt 4 hin eher größer als kleiner wird. Auch während der Einströmperiode herrscht keine Ähnlichkeit zwischen dem wahren und gedachten Vorgang. Der letztere besteht in Verdampfung und entsprechender Raumzunahme der auf dem Wege 2 bis 4 im Zylinder verflüssigten Masse, der erstere in Vermehrung der Dampfmenge durch Zufuhr frischen Dampfes ohne wesentliche Änderung des spezifischen Volumens. Während im wirklichen Vorgang in dieser Zeit dem Dampf Wärme von den Wänden entzogen wird, werden ihm im gedachten Kreisprozeß auf dieser Strecke bedeutende Wärmemengen zugeführt.

Man erkennt hieraus, daß ein solcher gedachter Kreisprozeß die Dampfzustände im Zylinder und ihre Änderung im Laufe des Arbeitsvorgangs, sowie die zu- und abgeleiteten Wärmemengen nur während der Expansionsperiode richtig, im übrigen aber unrichtig wiedergibt.

Nichtsdestoweniger gewährt dieser Kreisprozeß, den wir nach Boulvin der graphischen Behandlung zugrunde legen, mehr Nutzen als sich hiernach vermuten ließe. Zunächst ist, im ganzen und im einzelnen, die Arbeitsleistung im gedachten identisch mit derjenigen im wirklichen Vorgang, da beide Vorgänge das gleiche Indikatordiagramm und die gleichen absoluten Volumina der arbeitenden Massen besitzen. Die während der Ein- und Ausströmung im gedachten Prozeß dem nassen Dampf zugeführten und entzogenen Wärmemengen stehen ferner in engem Zusammenhang mit den im Kessel und Überhitzer dem Dampf mitgeteilten und den im Kondensator ihm entzogenen Wärmemengen. Überhaupt sind in dem gedachten Kreisprozeß die Vorgänge in der Maschine, im Kessel, Überhitzer und Kondensator in gewisser Weise vereinigt. Von einer Identität der Vorgänge ist aber keine Rede, schon weil die wirkliche Wärmezufuhr und -entziehung im Kessel, Überhitzer und Kondensator unter konstanten Drücken erfolgt, während im Kreisprozeß diese Wärmemengen unter veränderlichen Drücken zu- und abgeleitet werden. Für jede der Dampfperioden muß vielmehr der Zusammenhang zwischen dem wirklichen und gedachten Vorgang besonders aufgesucht werden.

b) Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses und die Expansionsperiode.

Man kann das Indikatordiagramm, sofern es als Darstellung des gedachten Kreisprozesses angesehen wird und die Dampfmengen bekannt sind, ohne weiteres mittels der Entropietafel in ein Entropie-Temperaturdiagramm Fig. 138 umzeichnen, aus dem die im Kreisprozeß jeweils ab- und zugeleiteten Wärmemengen hervorgehen. Der Inhalt dieser geschlossenen Fläche ist dann im Wärmemaß gleich der Fläche des Indikatordiagramms (Bd. I, Abschn. 100). Aber die einzelnen unter 2′ 3′ oder 3′ 4′ oder 4′ 1′ liegenden Flächen sind sehr verschieden von den wahren, dem Dampf im Zylinder zugeführten oder entzogenen Wärmemengen; auch besteht z. B. keine Identität zwischen der Fläche unter 2′ 3′ und der in den Kondensator übergeleiteten Wärme, oder zwischen der Fläche unter 4′ 1′ und der im Kessel zugeführten Dampfwärme.

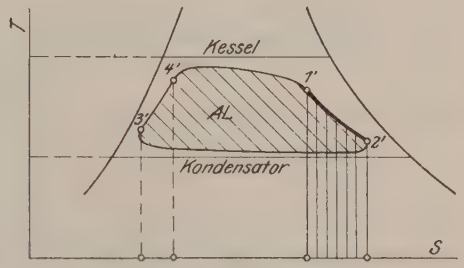


Fig. 138.

Die wirkliche Dampfzustand während der Expansion. Am Ende der Ausströmperiode, Punkt 3, Fig. 139 bleibt im Zylinder das Dampfgewicht G_r kg zurück, das man aus dem bekannten Volumen V_3,

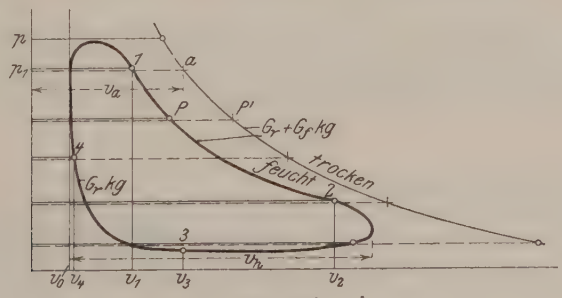


Fig. 139.

dem Druck p_3 und dem schätzungsweise anzunehmenden Feuchtigkeitsgrad bei Punkt 3 mit hinreichender Genauigkeit ermitteln kann. Diese Dampfmenge wird von 3 bis 4 komprimiert, und zu ihr tritt alsdann die während der Füllungsperiode einströmende, aus dem Dampfverbrauch zu berechnende Füllungsdampfmenge G_f. Im Punkt 1, dem Beginn der Expansion, ist also im Zylinder (einschließlich schädlicher Raum) das Dampfgewicht $G_f + G_r$ enthalten, das auf der Strecke 1 bis 2 unverändert bleibt. Im Punkte 1 kann der Dampf entweder feucht oder, falls der Frischdampf hinreichend hoch über-

hitzt war, noch überhitzt sein. Ist D_i der stündliche gesamte Frischdampfverbrauch der Maschine in kg, so entfallen auf ein Arbeitsspiel und eine Zylinderseite

$$G_f = \frac{D_i}{120\,n} \text{ kg}$$

Frischdampfmenge, wenn n die minutliche Umdrehungszahl ist. Hiermit ist das Gewicht des Dampfes im Punkte 1 bekannt

$$G = G_r + G_f.$$

Wäre dieser Dampf trocken gesättigt, so wäre sein Volumen

$$V_a = \frac{G}{v_1}$$

mit v_1 als spez. Volumen zum Drucke p_1 (Dampftabellen). Dieses Volumen kann man, wenn das Hubvolumen V_h der Maschine und damit der Abszissenmaßstab des Diagramms bekannt ist, eintragen, Punkt a, Fig. 139. Ist nun $V_a > V_1$, so ist der Dampf im Punkte 1 feucht, ist $V_a < V_1$, so ist er noch überhitzt. Im ersten Falle ist sein Dampfgehalt

$$x_1 = \frac{V_1}{V_a}.$$

Im zweiten Falle hat man zunächst das spez. Volumen zu berechnen

$$v_1 = \frac{V_1}{G}.$$

Daraus geht dann die Temperatur im Punkte 1 hervor, sei es aus der Zustandsgleichung des überhitzten Dampfes

$$T_1 = \frac{10000\,p_1\,(v_1 + 0{,}016)}{47{,}1} \quad (p_1 \text{ in kg/qcm})$$

oder aus der Zustandstafel Bd. I, Taf. IIIa.

Man legt nun ferner durch a die Grenzkurve, indem man für eine Reihe von Drücken die zugehörigen spez. Volumen v_s aus den Tabellen entnimmt und die ganzen Volumen aus

$$V = V_a \cdot \frac{v_s}{v_a}$$

berechnet. Dann kann der Dampfgehalt x für jeden Punkt P der Expansionslinie als Quotient der beiden zu P und P' zugehörigen Abszissen berechnet werden.

Mit diesen Werten x kann man nun die Punkte der Expansionslinie ohne weiteres in die Entropietafel Bd. I, Taf. IIIa übertragen, indem man in dieser Tafel Punkte mit gleichen Werten x bei gleichen Drücken aufsucht. Die unter der Entropiekurve $a'b'$ liegende Fläche (bis zur absoluten Nullinie) ist dann die während der Ex-

pansionsperiode dem Dampf von den Wandungen zugeführte oder entzogene Wärme.

Wenn es sich nur um den ganzen Betrag dieser Wärme handelt, so kann man sie auch kürzer rechnerisch erhalten. Nach dem I. Hauptsatz gilt

$$Q_1 = U_2 - U_1 + \tfrac{1}{427} L_1, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

wenn L_1 die in Fig. 139 unter 1 bis 2 liegende absolute Arbeitsfläche in mkg, U_2 und U_1 die innere Energie des Dampfes in den Punkten 1 und 2 ist. Für 1 kg Dampf gilt

$$u_1 = q_1 + x_1 \varrho_1,$$
$$u_2 = q_2 + x_2 \varrho_2;$$

daher ist

$$U_1 = G(q_1 + x_1 \varrho_1),$$
$$U_2 = G \cdot (q_2 + x_2 \varrho_2).$$

Beispiel. Liegende Einzylinder-Dampfmaschine mit Ventilsteuerung und Kondensation. Abmessungen der Maschine: $D = 310$ mm Zylinderbohrung,

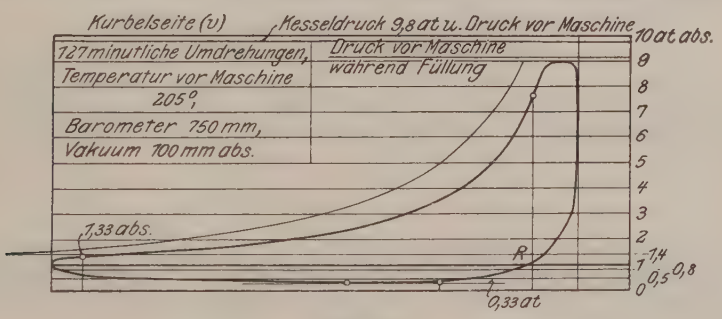


Fig. 140.

$S = 520$ mm Kolbenhub, $d_1 = 55$ m Kolbenstangendurchmesser auf Kurbelseite, $d_2 = 45$ mm auf Deckelseite.

Bei einem Versuch mit etwa 4 stündiger Dauer und nur wenig schwankender Belastung und Dampfspannung ergaben sich die in Fig. 140 und 141 enthaltenen Indikator-Diagramme, für Kurbelseite (v) mit Außenfeder-Indikator, für Deckelseite (h) mit Innenfeder-Indikator. Die genauen Federmaßstäbe sind durch Gewichtseichung nach dem Versuch festgestellt und in Fig. 140 und 141 eingetragen. Die mittlere Umdrehungszahl war 126 in der Minute, der Dampfdruck vor der Maschine 9,8 at abs., die Dampftemperatur 200°.

Die mittlere Leistung der Maschine war auf Kurbelseite 26,0 PS_i, auf Deckelseite 23,6 PS_i; der Dampfverbrauch der Maschine in einer Stunde 451 kg, also 9,2 kg für die PS_i-Stunde[1]). Schädlicher Raum auf jeder Seite 10 v. H. des Hubraums (gemessen durch Wasserfüllung).

Es handelt sich nun darum, den Dampfzustand im Zylinder am Ende der Füllung und im Verlauf der Expansion auf beiden Zylinderseiten, sowie die

[1]) Die Maschine ist älterer Bauart und besitzt verhältnismäßig große innere Abkühlungsflächen.

in diesen Perioden zwischen dem Dampf und den Wandungen ausgetauschten Wärmemengen festzustellen.

Kurbelseite. Den Dampfverbrauch dieser Maschinenhälfte bestimmen wir durch Teilung des gesamten Verbrauchs im Verhältnis der Leistungen beider Seiten und erhalten

$$451 \cdot 26/49{,}6 = 237 \text{ kg}$$

in der Stunde.

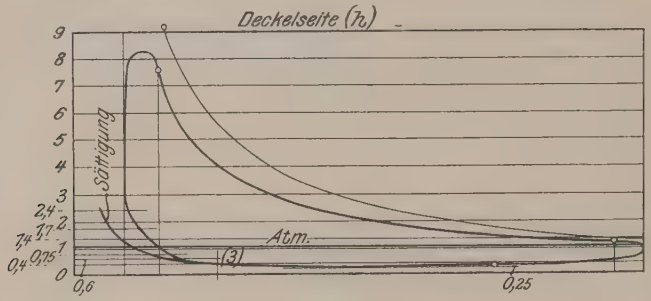


Fig. 141.

Auf 1 Arbeitshub (eine Füllung) entfallen daher

$$G_f = \frac{237}{60 \cdot 126} = 0{,}03136 \text{ kg Dampf.}$$

Die Restdampfmenge, die komprimiert wird, finden wir schätzungsweise aus dem Punkte R der Kompressionslinie, indem wir annehmen, daß dort der Dampf trocken gesättigt sei. Nun beträgt der Hubraum der Maschine auf Kurbelseite

$$\left(\frac{\pi \cdot 31^2}{4} - \frac{\pi \cdot 5{,}5^2}{4}\right) \cdot 52 \text{ ccm} = 38 \text{ l},$$

Das Volumen des Restdampfes bei R ist daher, einschließlich des schädlichen Raumes, 7,34 l. Bei R ist der Dampfdruck gerade 1 at, daher das Restdampfgewicht $G_r = 7{,}34 \cdot 0{,}581 = 4{,}26$ g. Somit ist das ganze während der Expansion arbeitende Dampfgewicht

$$G = G_r + G_f = 31{,}36 + 4{,}26 = 35{,}62 \text{ g}.$$

Das Volumen dieses Dampfes beträgt bei 9 at abs. im trocken gesättigten Zustand

$$\frac{35{,}62 \cdot 0{,}2194}{1000} \cdot 1000 = 7{,}82 \text{ l},$$

also vom Hubraum $7{,}82/38 = 0{,}2056$ Bruchteile.

Trägt man diese Strecke in der Höhe von 9 at abs. als Abszisse ab, so erhält man einen Punkt der Sättigungslinie und mit Hilfe der Dampftabellen den ganzen Verlauf dieser Linie, Fig. 140.

Durch Division der Abszissen der Indikator-Diagrammlinie mit denen der Trockendampflinie erhält man folgende Werte des Dampfgehalts:

$p =$	(8)	7	6	5	4	3	2	1,4 at
$x =$	(0,775)	0,756	0,728	0,729	0,727	0,728	0,757	0,805

Am Füllungsende, das zwischen 7 und 8 at liegt (durch Ventilerhebungsdiagramme Fig. 151 genauer festgestellt), ist $x = 0{,}775$.

Die Dampfnässe während der Expansion ist also vom Anfang an ziemlich groß, obwohl der Dampf vor der Maschine noch schwach überhitzt ist. Sie

nimmt im Anfang der Expansion zu, bleibt dann von 6 bis unter 3 at fast unverändert (was auf Wärmezufuhr seitens der Wände hinweist) und nimmt gegen Ende der Expansion wieder ab.

In Fig. 142 sind diese verhältnismäßigen Dampfmengen bei den entsprechenden Drücken im Entropie-Temperatur-Diagramm aufgetragen, vom Füllungsende mit $x_1 = 0{,}775$ bis Vorausströmung mit $x = 0{,}817$[1]). Bis 5 at nimmt die Entropie ab, dem Dampf wird Wärme von den Wänden entzogen.

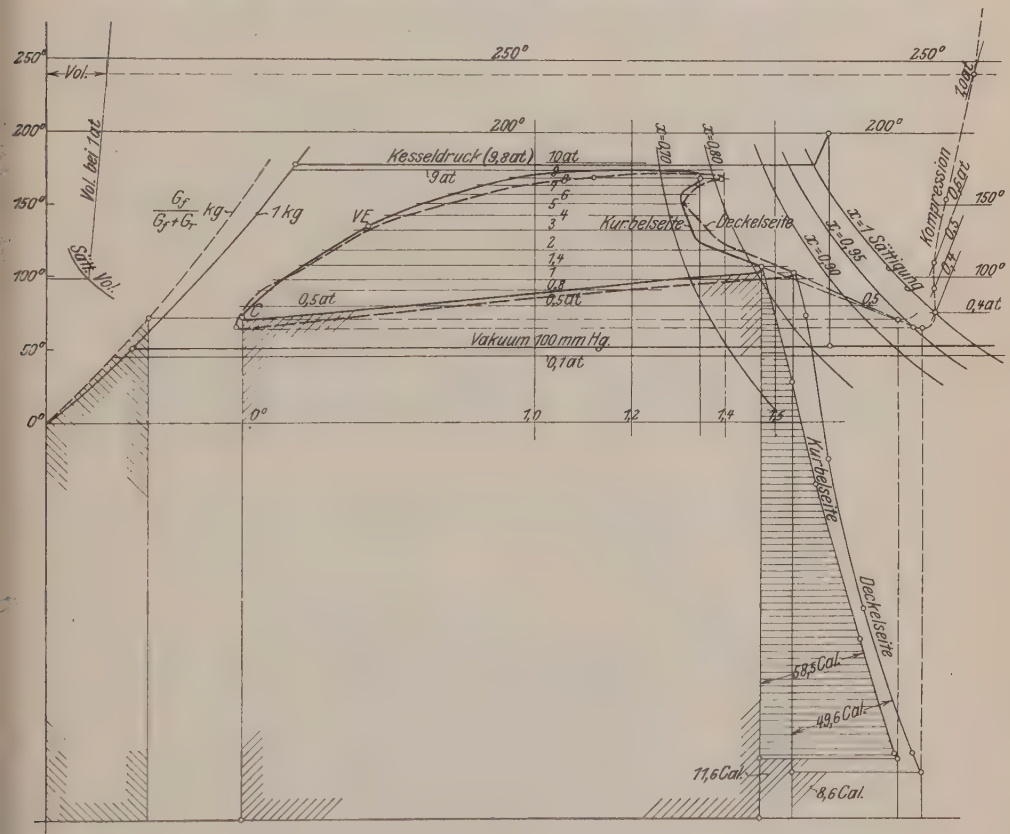


Fig. 142.

Von da ab nimmt die Entropie zu, dem Dampf wird Wärme aus den Wänden zugeführt, und zwar von etwa 2,5 at an in verstärktem Maße. Im ganzen nimmt 1 kg Dampf während der Expansion eine Wärmemenge aus den Wandungen auf, die gleich der unter der Ausdehnungskurve Fig. 142 liegenden Fläche bis zur absoluten Nullinie ist. Da hierbei die Entropie von 1 kg Dampf von 1,3425 bis 1,470 zunimmt (schematische Fig. 143) und die mittlere Höhe der Wärmefläche wenig von der Temperatur am Ende verschieden ist ($T \backsim 109 + 273 = 382$ abs.), so ist die zugeführte Wärme für 1 kg Dampf

$$(1{,}4700 - 1{,}3425) \cdot 382 = 48{,}7 \text{ Cal.},$$

[1]) Man legt am besten ein Stück durchsichtiges Papier auf die Tafel III a, Bd. I.

genauer 48,1 Cal., und für die wirklich vorhandene Dampfmenge von $G = 0{,}03562$ kg $48{,}1 \cdot 0{,}03562 = 1{,}71$ Cal.

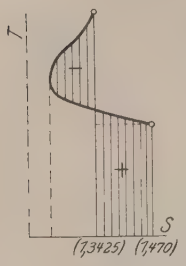


Fig. 143.

In ganz gleicher Weise ist in Fig. 141 und 142 (gestrichelt) die Expansionslinie der Deckelseite behandelt. Der Verlauf in Fig. 142 ist ähnlich wie auf der Kurbelseite; bis 5 at findet noch Wärmeabgabe an die Wände, von da an Wärmeaufnahme des Dampfes statt. Die im ganzen auf 1 kg Dampf zugeführte Wärme beträgt 53,5 Cal., und für die wirklich vorhandene Menge von $G = 0{,}0312$ kg

$$0{,}0312 \cdot 53{,}5 = 1{,}67 \text{ Cal.}$$

Die wirklich zugeführte Wärmemenge ist also ebenso groß als auf der Kurbelseite, während die auf die Gewichtseinheit des Dampfes entfallende Wärme um etwa 10 v. H. größer ist.

Die Wärmeaufnahme des Dampfes aus den Zylinderwänden ist also auf der Deckelseite merkbar stärker, was seinen Grund darin haben kann, daß der Frischdampf dem Ventilkasten aus einem Kanal zuströmt, der nahe dem Zylinderdeckel an den Zylinder angegossen ist.

c) Die Ausströmperiode.

Die Zustandsänderung des Dampfes innerhalb des Zylinders während der Ausströmung ist derjenigen während der Expansion sehr ähnlich. Indem vom Punkte 2 Fig. 139 an Dampf in den

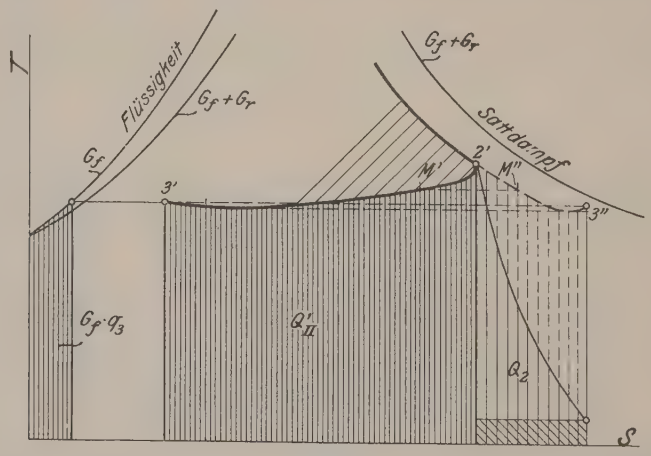


Fig. 144.

Kondensator abströmt, expandiert der zurückbleibende Dampf in dem Maße, wie sein Druck infolge der Abströmung fällt. Ohne den Einfluß der Zylinderwände wäre die Expansion adiabatisch; in Wirklichkeit werden die Wände Wärme an den immer kälter werdenden Dampf abgeben, wie während der Expansion. Indem man im Entropiediagramm die Expansionslinie 1′ 2′ stetig verlängert, erhält man ein ungefähres Bild von der Art dieser Zustandsänderung. Die Wärme-

menge, die dieser Linie entspricht, ist aber nicht identisch mit der wahren Wärmemenge, die während der Ausströmung an den Restdampf im Zylinder übergeht, weil das Gewicht des Dampfes sich während der Zustandsänderung ständig vermindert. Man hat vielmehr, um diese Wärme zu erhalten, jeden Streifen der unter der

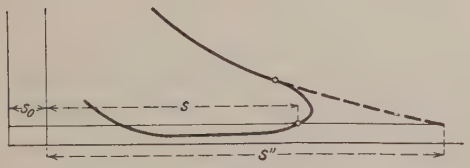


Fig. 145.

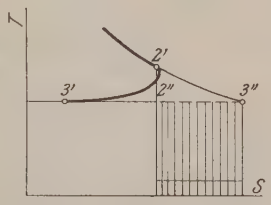


Fig. 146.

Kurve 2′ 3″ Fig. 144 liegenden Wärmefläche mit dem Verhältnis des augenblicklichen Restdampfgewichts G' zum anfänglich (bei 2) vorhandenen Dampfgewicht zu multiplizieren. Sieht man den Verlauf 2′ 3″ als bekannt an, so ist auch G' im beliebigen Punkte M'', Fig. 144 bekannt, nämlich mit Fig. 145

$$G' = V_h (s_0 + s) \cdot \gamma''.$$

Denkt man sich die Expansionslinie des Indikatordiagramms in Fig. 145 gemäß der Linie 2′ 3″ in Fig. 144 fortgesetzt bis zum Druck beim Punkte M'', so ist

$$G_r + G_f = V_h \cdot (s_0 + s'') \cdot \gamma''.$$

Daher ist

$$\frac{G'}{G_r + G_f} = \frac{s_0 + s}{s_0 + s''}.$$

Mit diesen bekannten Verhältniswerten kann man die Reduktion der Linie 2′ 3″ auf die wahren Gewichte vornehmen und dann die Wärme Q_2 für 1 kg Dampf als Fläche unter der reduzierten Linie ermitteln. Da die Volumina $s_0 + s''$ bei tiefen Drücken sehr groß werden, so ist ihre rechnerische Bestimmung bequemer. Man erhält

$$s_0 + s'' = \frac{G_r + G_f}{V_h} \frac{1}{\gamma''}$$

mit

$$\gamma'' = v_s'' / x'',$$

worin man v_s'' den Dampftabellen, x'' der Entropielinie entnimmt.

Im Beispiel (Kurbelseite) wird so, mit

$$(G_r + G_f)/V_h = 35{,}62/38 = 0{,}938,$$

für die Drücke

$p'' = 1$	0,8	0,5	0,33
$x'' = 0{,}843$	0,87	0,91	0,94
$v_s'' = 1{,}721$	2,115	3,29	4,86
$\gamma'' = 0{,}69$	0,545	0,33	0,22
$s_0 + s'' = 1{,}36$	1,72	2,84	4,26
$s_0 + s = 1{,}1$	1,088	0,983	0,540
$\frac{G'}{G_r + G_f} = 0{,}81$	0,632	0,346	0,127

und die reduzierte Wärmekurve nimmt die in Fig. 142 eingetragene Gestalt an.

Q_2 wird 58,5 Cal. für 1 kg Dampf, daher für $G_r + G_f$ kg die Wärme $35{,}62 \cdot 58{,}5 / 1000 = 2{,}08$ Cal., die während der Ausströmung an den Restdampf übergeht und mit diesem fast vollständig aus dem Zylinder entweicht.

Auf der Deckelseite ergibt sich in gleicher Weise für 1 kg Arbeitsdampf $Q_2 = 49{,}6$ Cal/kg, und für 1 kg Frischdampf 52,6 Cal., also die auf 1 Hub übergehende Wärme $31{,}2 \cdot 49{,}6 / 1000 = 1{,}57$ Cal.

Der Endzustand des Restdampfes im Punkt 3 ist für die Diagramme beider Seiten der trockenen Sättigung nahe, so daß die ursprünglichen Annahmen, die für Berechnung von G_r gemacht wurden, gerechtfertigt erscheinen, soweit eben die Schätzung des Verlaufs der Restdampf-Expansion zutreffend ist.

Von Q_2 verbleibt noch ein gewisser Rest im Zylinderdampf. Würde die Expansion des Restdampfes adiabatisch erfolgen, so wäre der Dampf am Ende wesentlich feuchter, Punkt 2″, als in Wirklichkeit (Punkt 3″). Die unter 2″ 3″ liegende Fläche wäre der Bruchteil der Wandungswärme, der in 1 kg Restdampf zurückbliebe, wenn dieser Dampf sein Gewicht vom Beginn der Ausströmung an nicht geändert hätte. Da in Wirklichkeit am Ende nur $G_r / (G_r + G_f)$ Bruchteile vorhanden sind, so ist auch die zurückbleibende Wärme im gleichen Maße zu verkleinern. In Fig. 142 sind diese Wärmemengen zu 8,6 Cal/kg für die Deckelseite, zu 11,6 Cal. für die Kurbelseite ermittelt worden.

Die Wärmemenge Q_{II}, die in den **Kondensator** übergeht und mit dem Warmwasser abfließt, setzt sich nach dem I. Hauptsatz aus folgenden Beträgen zusammen:

1. Dem Unterschied der inneren Energie des im Zylinder zu Beginn und Ende der Ausströmung enthaltenen Dampfes, also dem Betrag

$$(G_r + G_f) \cdot u_2 - G_r \cdot u_3$$

oder mit

$$u_2 = q_2 + x_2 \varrho_2 ,$$

$$u_3 = q_3 + x_3 \varrho_3 ,$$

$$(G_r + G_f) \cdot (q_2 + x_2 \varrho_2) - G_r \cdot (q_3 + x_3 \varrho_3) .$$

2. Der auf dem Wege 2 bis 3 von außen auf den Dampf übertragenen mechanischen Arbeit AL_2, die gleich der unter der Linie 2 bis 3 des Indikatordiagramms liegenden Fläche ist, Fig. 147. Ist p_{m_2} der dieser Fläche entsprechende mittlere Druck, bezogen auf die Diagrammlänge S (das Hubvolumen), so ist

$$L_2 = O p_{m_2} \cdot S \text{ mkg}$$

$$AL_2 = \tfrac{1}{427} O p_{m_2} \cdot S \text{ Cal.},$$

worin die Kolbenfläche O in qcm, p_{m_2} in at, S in m zu nehmen sind; oder

$$AL_2 = \tfrac{1}{427} \cdot p_{m_2} \cdot V_h ,$$

worin V_h in cbm, p_{m_2} in kg/qm zu rechnen sind.

3. Der Wärmemenge GQ_2', die während der Ausströmung von den Zylinderwänden an den Dampf übergeht, soweit sie mit diesem abgeführt wird (vgl. oben).

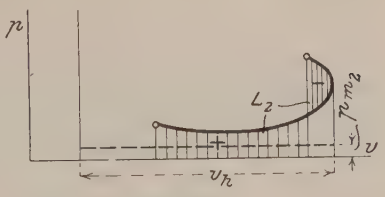


Fig. 147.

Es gilt daher

$$Q_{II} = (G_r + G_f)(q_2 + x_2 \varrho_2) - G_r \cdot (q_3 + x_3 \varrho_3) + AL_2 + (G_r + G_f) Q_2' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Würde die Dampfmenge G_f beim konstanten Druck des Kondensators verflüssigt und bestände sie aus trockenem Dampf vom Kondensatordruck, so müßte sein

$$Q_{II} = G_f \cdot \lambda$$

mit λ als Gesamtwärme über der Kondensatortemperatur.

Im obigen Beispiel sind alle Einzelwerte bekannt, so daß Q_{II} berechnet werden kann.

Für die Kurbelseite gilt

$G_r = 4.26/1000$ kg, $G_f = 31{,}36/1000$ kg; $p_2 = 1{,}33$ at, $p_3 = 0{,}4$ at. Daher nach den Dampftabellen $q_2 = 107{,}2$. $q_3 = 75{,}3$ Cal.; $\varrho_2 = 493{,}7$, $\varrho_3 = 515{,}8$. Ferner nach Fig. 142 $x_2 = 0{,}817$, $x_3 \cong 0.95$. Aus dem Indikatordiagramm folgt $p_{m_2} = 0{,}213$ kg/qcm, daher $AL_2 = \frac{1}{427} \cdot \frac{0{,}213 \cdot 1000 \cdot 38}{1000} = 0{,}19$ Cal. Es wird somit

$$\frac{Q_{II}}{G_f} = (0{,}136 + 1)(107{,}2 + 0{,}817 \cdot 493{,}7) - 0{,}136 \cdot (75{,}3 + 0{,}95 \cdot 515{,}8) + \frac{0.19 \cdot 1000}{31{,}36} + (0{,}136 + 1) \cdot (58{,}5 - 11{,}6)$$

$$= 580 - 76{,}8 + 6{,}1 + 53{,}3 = \underline{562{,}6 \text{ Cal.}}$$

für 1 kg Frischdampf.

Für die Deckelseite wird entsprechend

$$\frac{Q_{II}}{G_f} = (0{,}102 + 1)(103 + 0{,}853 \cdot 497) - 0{,}102\,(75{,}3 + 0{,}95 \cdot 515{,}8) + \frac{0{,}0162 \cdot 1000}{28{,}3} + (0{,}102 + 1) \cdot (49{,}6 - 8{,}6)$$

$$= 582 - 57{,}8 + 5{,}7 + 45{,}2 = \underline{575{,}1 \text{ Cal.}}$$

Die Frischdampfmengen auf der Kurbelseite und Deckelseite stehen im Verhältnis $31{,}36 : 28{,}3 = 1{,}107$. Daher gelangen durchschnittlich von 1 kg Frischdampf in den Kondensator

$$\frac{1{,}107 \cdot 562{,}6 + 575{,}1}{2{,}107} = \underline{568 \text{ Cal.}}$$

Ist bei einem Versuch die mit dem Warmwasser des Kondensators stündlich abgehende Wärmemenge W_c gemessen worden, so

kann Gl. 2 kontrolliert werden. Die bei einem Arbeitsspiel von einer Zylinderseite in den Kondensator abgegebene Wärme ist dann auch

$$Q_{II} = \frac{W_c}{120\,n},$$

falls der Dampf vom Auspuff am Zylinder bis zum Kondensator keine Wärme verloren hat. Ist aber stündlich etwa W_c' verloren gegangen (z. B. in einen Speisewasservorwärmer übergeleitet), so ist

$$Q_{II} = \frac{W_c + W_c'}{120\,n}.$$

Kann man nun hiernach Q_{II} in Gl. 2 als bekannt ansehen, so läßt sich irgendeine andere der in dieser Gleichung enthaltenen Größen berechnen, z. B. x_3 oder Q_2'. Hinsichtlich x_3 ist keine große Genauigkeit zu erwarten, weil die in dem Restdampf enthaltene Feuchtigkeit (oder Überhitze) sehr klein ist im Verhältnis zu den sonstigen Wärmemengen. Mehr verspricht die Ermittlung von Q_2', dessen Wert dann gleichzeitig eine Kontrolle für die Extrapolation der Linie $2' - 3''$ bildet.

Beispiel. Bei dem obenerwähnten Versuch wurde die Wassermenge gemessen, die der Einspritzkondensator stündlich ausstößt. Sie betrug 14400 kg und das Einspritzwasser erwärmte sich von 9,8° auf 27,8°, also um $\tau = 18°$.

Unter dem Warmwasser befinden sich 451 kg Speisewasser (kondensierter Frischdampf), also beträgt die Einspritzwassermenge

$$14400 - 451 = 13949 \text{ kg}.$$

Zu ihrer Erwärmung sind verbraucht und vom Dampf abgegeben

$$13949 \cdot 18 \text{ Cal.},$$

also auf 1 kg Frischdampf

$$\frac{13949 \cdot 18}{451} = 557 \text{ Cal.}$$

Das Kondensat selbst besitzt auf jedes Kilogramm eine Eigenwärme von 27,8 Cal. (über 0°). Da die Speisewassertemperatur 8,5° betrug, so gehen mit 1 kg Kondensat noch $27{,}8 - 8{,}5 = 19{,}3$ Cal. in den Kondensator. Im ganzen gibt also 1 kg Frischdampf an den Kondensator ab

$$557 + 19{,}3 = \underline{576{,}3 \text{ Cal.}},$$

während die Berechnung aus dem Indikator- und Wärmediagramm dafür 568 Cal. ergab. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Schwierigkeiten solcher Versuche befriedigend. Daher ist auch der Schluß erlaubt, daß die obige Berechnung der Wärmemengen Q_3, die während der Ausströmung von dem Dampf aus den warmen Wandungen mitgeführt werden, hinreichend genau ist. Sieht man 576,3 Cal. als den richtigen Wert der ganzen Kondensationswärme an, so müßten die Wärmemengen Q_2 noch um je etwa 7 Cal. für 1 kg größer sein, als berechnet.

Die Abbildung der Ausströmlinie 2—3 Fig. 137 im Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses erfolgt in ganz gleicher Weise, wie bei der Expansionslinie, da sich ja in diesem Kreisprozeß das Gewicht der im Zylinder enthaltenen (nassen) Dampfmasse nicht

ändert. Man berechnet den (scheinbaren) Dampfgehalt für eine Reihe von Punkten der Ausströmlinie als Quotienten des wirklichen, im Indikatordiagramm erscheinenden Volumens, und des Trockendampfvolumens der gleichen Masse, das durch die Abszissen der Trockendampflinie, Fig. 139, dargestellt wird. Diese Werte trägt man ins Entropiediagramm ein und erhält so die Kurve 2′—3′, Fig. 138 u. 144. Die darunter liegende Wärmefläche ist die Wärmemenge Q_{II}', die im Kreisprozeß (aber nicht in Wirklichkeit) dem Dampf auf dem Wege 2—3, Fig. 137, entzogen werden muß.

Um zu erkennen, in welchem Zusammenhang diese Wärme mit derjenigen steht, die dem Dampf beim wirklichen Vorgang im Kondensator zu entziehen ist, muß sie in gleicher Weise wie diese aus ihren Einzelbeträgen zusammengesetzt werden. Diese sind:

1. Die Änderung der inneren Energie der Dampfmasse zwischen den Stellen 2—3

$$(G_r + G_f) \cdot u_2 - (G_r + G_f) u_3',$$

mit u_3' als Energie von 1 kg im Punkte 3 des Kreisprozesses.

Darin ist

$$u_3' = q_3 + x_3' \varrho_3,$$

mit

$$x_3' = \frac{s_0 + s_3}{s_0 + s_3'}.$$

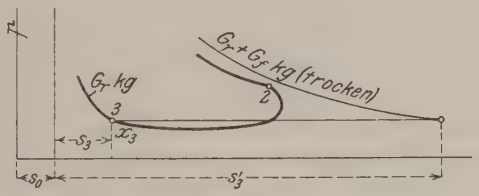


Fig. 148.

2. Die äußere Arbeit AL_2, ebenso groß wie oben.

Also ist die ganze im Kreisprozeß zu entziehende Wärmemenge

$$Q_{II}' = (G_r + G_f) \cdot u_2 - (G_r + G_f) \cdot u_3' + AL_2.$$

Im wirklichen Vorgang war diese Wärme

$$Q_{II} = (G_r + G_f) \cdot u_2 - G_r \cdot u_3 + AL_2 + (G_r + G_f) \cdot Q_2'.$$

Der Unterschied dieser Werte ist

$$Q_{II} - Q_{II}' = (G_r + G_f) \cdot u_3' - G_r u_3 + (G_r + G_f) \cdot Q_2'.$$

Mit den Werten von u_3' und u_3 wird

$$\begin{aligned} Q_{II} - Q_{II}' &= (G_r + G_f) \cdot (q_3 + x_3' \varrho_3) - G_r \cdot (q_3 + x_3 \varrho_3) \\ &= G_f \cdot q_3 + \varrho_3 \cdot [x_3' (G_r + G_f) - x_3 G_r] + (G_r + G_f) \cdot Q_2' \quad . \quad . \quad (3) \end{aligned}$$

Hierin ist nun

$$G_r = V_h \cdot (s_0 + s_3) \cdot \gamma_3,$$

mit γ_3 als wirklichem spezifischem Gewicht des Restdampfs im Punkte 3

$$\gamma_3 = \frac{1}{x_3 v_{s_3}}.$$

somit

$$G_r = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3}{x_3 v_{s_3}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Ferner ist

$$G_r + G_f = V_h \cdot (s_0 + s_3') \cdot \frac{1}{v_{s_3}} .$$

Daher wird in Gl. 3 das erste Klammerglied

$$x_3' (G_r + G_f) = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3'}{v_{s_3}} \cdot \frac{s_0 + s_3}{s_0 + s_3'} = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3}{v_{s_3}}$$

und mit Gl. 4 das zweite Kammerglied

$$x_3 G_r = V_h \cdot \frac{s_0 + s_3}{v_{s_3}} .$$

Somit sind die beiden Ausdrücke der eckigen Klammer in Gl. 3 einander gleich und daher

$$Q_{II} - Q_{II}' = G_f \cdot q_3 + (G_r + G_f) Q_2' \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Hiernach ist die unter der Entropiekurve 2′ 3′, Fig. 144, liegende Wärmefläche, d. h. die im gedachten Kreisprozeß (während des Ausströmvorgangs) zu entziehende Wärme **kleiner**[1]) als die im wirklichen Prozeß an den Kondensator abgegebene Wärme um den Betrag $G_f \cdot q_3 + (G_r + G_f) \cdot Q_2'$.

Die Wärmemenge $G_f \cdot q_3$ kann man leicht im Entropiediagramm darstellen. Trägt man die Flüssigkeits-Grenzkurve mit im Verhältnis $G_f : (G_f + G_r)$ verkürzten Ordinaten ein, so ist die Fläche $G_f \cdot q_3$, Fig. 144 diese Wärme. Der zweite Posten in Gl. 5, die aus den Wänden mitgeführte Wärme, wurde weiter oben behandelt.

Durch dieses „Fehlerglied" des Kreisprozesses, das einen verhältnismäßig bedeutenden Betrag darstellt, wird eine wesentliche Verschiebung der Einzelposten der Wärmebilanz bedingt.

d) Die Kompressionsperiode.

Der Restdampf vom Gewichte G_r wird auf der Strecke 3—4 verdichtet, wobei gleichzeitig Wärme aus den Wänden in den Dampf

[1]) Nach einer verbreiteten Ansicht sollen die beiden Wärmemengen gleich sein, was nach dem Obigen nicht zutreffend sein kann. Der Posten $G_f \cdot q_3$ rührt daher, daß im Kreisprozeß das Dampfwasser am Ende (3) die Dampftemperatur, also auch die Flüssigkeitswärme q_3 noch besitzt, während im wirklichen Vorgang auch diese Wärme in den Kondensator geht und aus dem Arbeitsdampf verschwindet. Aus den oben angeführten Versuchsergebnissen an einer Kondensationsmaschine geht dieser Unterschied ebenfalls klar hervor. Nach dem Versuch hat der Kondensator aus 1 kg Frischdampf **576** Cal. aufgenommen. Dagegen beträgt die Wärmefläche unter der Entropiekurve 2′ 3′ Fig. 144, in dem Beispiel Fig. 142 nur 394 Cal., oder auf 1 kg Frischdampf **436** Cal. (Aus der gesamten Entropieänderung gleich 1,065 und einer Mitteltemperatur von 87° C = 360° abs. ergibt sich für diese Wärmefläche 1,065 · 360 = 394 Cal.) Es fehlen also 576 — 436 = 140 Cal. für 1 kg Frischdampf. Nach Gl. 5 setzt sich dieser Fehlbetrag zusammen aus rd. 73 Cal. für q_3 und 1,14 (58,5 — 11,6) = **54** Cal. für den zweiten Posten. (Über den Rest vgl. Schlußabsatz.)

oder umgekehrt übergeht. Im allgemeinen ist daher der Verlauf der Kompression nicht adiabatisch. Aus der Linie des Indikatordiagramms kann die zugeführte Wärme Q_{III} Cal. nur berechnet werden, wenn der Anfangszustand im Punkt 3 bekannt ist. Hierüber vgl. Abs. c. Der Endzustand, Punkt 4, ist dann ebenfalls bekannt. Nach dem I. Hauptsatz ist die Änderung der inneren Energie bei der Verdichtung gleich der Summe aus der Verdichtungsarbeit AL_{III} und der zugeführten Wärme $G_r \cdot Q_{III}$, also

$$G_r \cdot (u_4 - u_3) = AL_{III} + G_r Q_{III},$$

somit

$$G_{III} = u_4 - u_3 - \frac{AL_{III}}{G_r}.$$

Darin ist

$$u_3 = q_3 + x_3 \varrho_3$$
$$u_4 = q_4 + x_4 \varrho_4,$$

falls der Dampf in 3 und 4 gesättigt ist. Ist er, wie meistens in 4, überhitzt, so empfiehlt sich mehr das graphische Verfahren mittels der Entropietafel.

Denkt man sich die Trockendampflinie in das Indikatordiagramm eingetragen, Fig. 149, so verläuft die Kompressionslinie, wie in Fig. 149 gestrichelt, im Überhitzungsgebiet, falls die Diagramm-

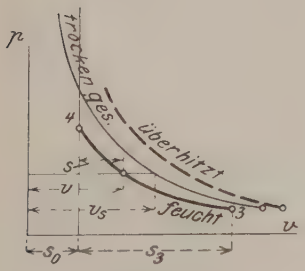


Fig. 149.

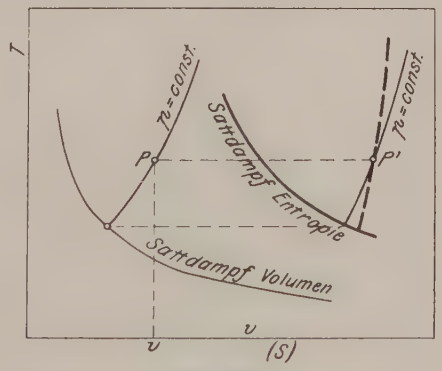


Fig. 150.

volumina größer sind als die Trockendampfvolumina; im anderen Falle verläuft die Kompression im Sättigungsgebiet (ausgezogen).

Im letzteren Falle ist die Übertragung ins Wärmediagramm sehr einfach. Der Dampfgehalt x bei einer beliebigen Spannung p ist gleich v/v_s und im Entropiediagramm wird der entsprechende Punkt vermerkt.

Verläuft die Kompression im Überhitzungsgebiet, so läßt sich die Übertragung ins Wärmediagramm mittels des Volumenteils der

TVS-Tafel sehr einfach bewerkstelligen, Fig. 150. Man berechnet zunächst für eine Reihe von Punkten der Kompressionslinie die wirklichen spezifischen Volumina. Da der Zustand im Punkte 3 bekannt sein muß, also auch das spez. Volumen v_3 daselbst, so ergeben sich diese Werte v einfach durch die Proportion

$$\frac{v}{v_3} = \frac{s_0 + s}{s_0 + s_3}.$$

Auf der Linie $p =$ konst. im Volumenteil der Tafel sucht man den Punkt P mit dem spez. Vol. v. Der zugehörige Punkt P' der Entropietafel liegt in gleicher Höhe (bei gleichem T) auf der Entropiekurve $p =$ konst. Gleichzeitig erhält man die zugehörige Temperatur und mittels einer Reihe von Punkten die Entropiekurve der Kompression und die zugeführte oder entzogene Wärme Q_{III} als Wärmefläche unter dieser Kurve.

Die Anwendung auf unser früheres Beispiel, Fig. 141, ergibt folgendes. Nehmen wir an, im Punkte 3 Fig. 141 sei der Restdampf gerade trocken gesättigt. Die Trockendampflinie nimmt dann, nach den Dampftabellen eingetragen, den Verlauf wie in Fig. 141. Also müßte der Dampf bei der Kompression sehr stark überhitzt werden, besonders in der zweiten Hälfte. In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Der steile Anstieg der Kompressionslinie von etwa 0,6 at an wird nämlich durch Zuströmen kleiner Mengen von Frischdampf bewirkt. Das Einlaßventil hat eine Sitzform nach Fig. 151.

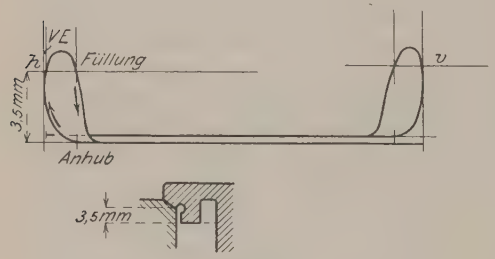


Fig. 151.

Sein Anhub beginnt nach dem Ventilerhebungsdiagramm Fig. 151 viel früher, als sonst für den Voreinströmungsbeginn üblich, und zwar gerade bei der Kolbenstellung, wo auch der Knick der Kompressionslinie liegt. Sobald sich nur die allein dichtende konische Sitzfläche lüftet, strömt Dampf durch den sehr engen Ringspalt des zylindrischen Fortsatzes.

Unter diesen Umständen hat die Übertragung der Diagrammlinie ins Wärmediagramm einen eigentlichen Sinn nur für die Strecke vom Beginn bis ca. 0,6 at. Fig. 142 zeigt, daß in diesem Gebiet, wo noch kein Frischdampf zutreten kann, die Verdichtung fast adiabatisch verläuft. In Fig. 142 ist auch die weitere Fortsetzung der Kurve eingetragen. Die hohen Temperaturen haben hier keine reelle Bedeutung, aber die Neigung der Kurve nach rechts bringt die bedeutende Wärmezufuhr durch den Frischdampf zum Ausdruck, wenn auch nur qualitativ.

Die Kompressionsstrecke im Entropiediagramm des gedachten Kreisprozesses bildet den wirklichen Vorgang nach dem früher Gesagten in keiner Weise ab; sie hat nur Bedeutung als Grenzlinie der Fläche der gesamten Nutzarbeit.

e) Die Einströmperiode.

Zu dem Restdampfgewicht G_r tritt vom Beginn 4 der Voreinströmung an allmählich während der Einströmperiode 4—1

das Frischdampfgewicht G_f (Füllungsdampf), so daß in 1, wo die Einströmung beendet ist, $G_r + G_f$ kg Dampf im Zylinder enthalten sind.

Der Frischdampf wird der Dampfleitung entnommen, die ihn ihrerseits aus dem Kessel bzw. Überhitzer bezieht, in denen der Druck während der Dauer einer Füllung als praktisch unveränderlich anzusehen ist. Vor der Maschine dagegen, d. h. im Schieber- oder Ventilkasten, ändert sich während der Füllung der Druck mehr oder weniger, in normalen Fällen nicht bedeutend. Dampfleitung, Überhitzer und Kessel bleiben außer Betracht. Wir rechnen, wie auch praktisch bei der Beurteilung der Dampfmaschinen üblich, mit dem Dampfzustand unmittelbar vor der Maschine. Statt des wenig veränderlichen Druckes wählen wir einen konstanten Mittelwert p.

Bei der Einströmung in den Zylinder erleidet der Dampf einen Druckabfall. Durch diesen wird, insofern er durch Drosselung in der Steuerung verursacht wird, keine Änderung des Wärmeinhalts (oder der Gesamtwärme λ) bewirkt. Der Frischdampf bringt also bei einer Füllung die Wärmemenge (über 0^0) $\lambda \cdot G_f$ in den Zylinder mit.

Diese Wärmemenge verteilt sich auf folgende Wirkungen.

1. Sie vermehrt die innere Energie des im Zylinder enthaltenen Dampfes. Dieser Betrag ist

$$(G_r + G_f) \cdot u_1 - G_r \cdot u_4 .$$

2. Sie leistet die äußere mechanische Arbeit AL_{IV}, Fig. 152, schraffierte Fläche.

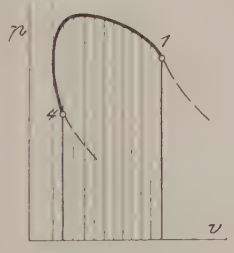


Fig. 152.

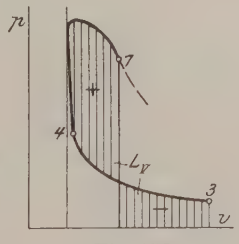


Fig. 153.

3. Ein Teil von ihr, $G_f \cdot Q_{IV}$, geht in die Zylinderwandungen über. Daher gilt die Gleichung

$$\lambda G_f = (G_r + G_f) \cdot u_1 - G_r u_4 + AL_{IV} + G_f \cdot Q_{IV} \quad . \quad . \quad (6)$$

Daher ist

$$G_f \cdot Q_{IV} = \lambda \cdot G_f - (G_r + G_f) \cdot u_1 + G_r \cdot u_4 - AL_{IV},$$

also

$$Q_{IV} = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) \cdot u_1 + \frac{G_r}{G_f} \cdot u_4 - \frac{AL_{IV}}{G_f} , \quad . \quad . \quad (7)$$

die Wärmemenge, die aus der Wärme von 1 kg Frischdampf bei der Füllung in die Wände übergeht.

Sämtliche Größen auf der rechten Seite von Gl. 7 sind mit Rücksicht auf das Vorangehende als bekannt zu betrachten.

Allerdings kommen Fälle vor, wie im obigen Beispiel, wo schon während der Kompression Frischdampf in geringen Mengen zum Kompressionsdampf tritt. Dann muß der Vorgang auf der ganzen Strecke 3—4—1 betrachtet werden. An Stelle von Gl. 6 tritt dann die analoge Gleichung

$$\lambda G_f = (G_r + G_f) \cdot u_1 - G_r \cdot u_3 + AL_V + G_f \cdot Q_V \quad . \quad . \quad (8)$$

worin L_V die Arbeitsfläche Fig. 153, Q_V die während der Kompression und Einströmung von Dampf an die Wände übergehende Wärme bedeutet. Man hat daher

$$Q_V = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) u_1 + \frac{G_r}{G_f} \cdot u_3 - \frac{AL_V}{G_f} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Beispiel. Für den obigen Versuch die Wärmemenge zu bestimmen, die während der Kompressions- und Einströmperiode vom Dampf an die Wände des Zylinders übergeht, sowohl auf der Kurbel- als auf der Deckelseite.

Mit Rücksicht auf den Frischdampfzutritt während der Kompression ist Gl. 9 zu benutzen.

Da der Dampfdruck vor der Maschine 9,8 at abs., die Dampftemperatur 200° C beträgt, so ist nach der JS-Tafel

$$\lambda = 677 \text{ Cal./kg};$$

ferner ist nach früherem für die Kurbelseite

$G_r = 4{,}26$ g, $G_f = 31{,}36$ g, $G_r/G_f = 0{,}136$,
$u_1 = q_1 + x_1 \varrho_1$, worin $x_1 = 0{,}775$, und wegen $p_1 = 7{,}7$ at abs.,
$q_1 = 169{,}5$, $\varrho_1 = 445{,}1$, also $u_1 = 169{,}5 + 0{,}775 \cdot 445{,}1 = \underline{514{,}5}$,
$u_3 = q_3 + x_3 \varrho_3$, worin $x_3 \simeq 0{,}95$ und wegen $p_3 = 0{,}4$, $q_3 = 75{,}3$,
$\varrho_3 = 515{,}8$, $u_3 = \underline{565{,}3}$.

Zur Berechnung von L_V wird der mittlere, auf den Hub bezogene Druck der Flächen Fig. 153 0,45 at, daher mit dem Hubraum von 38 l

$$AL_V = \frac{10000 \cdot 0{,}48 \cdot 38}{427 \cdot 1000} = 0{,}401 \text{ Cal.}$$

Nun ergibt Gl. 9

$$Q_V = 677 - (1 + 0{,}136)\, 514{,}5 + 0{,}136 \cdot 565{,}3 - \frac{0{,}401}{0{,}031\,36}$$
$$= 677 - 584 + 77 - 13 = \underline{157} \text{ Cal.}$$

Für die Deckelseite ist

$G_r = 2{,}91$ g, $G_f = 28{,}3$ g, $G_r/G_f = 0{,}103$; $x_1 = 0{,}81$, $q_1 = 169{,}5$,
$\varrho_1 = 445{,}1$, $u_1 = 169{,}5 + 0{,}81 \cdot 445{,}1 = \underline{530}$; $x_3 = 0{,}95$,
$p_3 = 0{,}4$, $u_3 = \underline{565{,}3}$;

der mittlere Druck der Arbeitsfläche 0,361 at, $AL_V = 0{,}325$ Cal., daher

$$Q_V = 677 - (1 + 0{,}103) \cdot 530 + 0{,}103 \cdot 565{,}3 - \frac{0{,}325}{0{,}0283}$$
$$= 677 - 585 + 58{,}2 - 12 = \underline{138} \text{ Cal.}$$

Auf der Deckelseite gibt der Dampf demnach merkbar weniger Wärme an die Wände ab, was darin begründet sein kann, daß ein Frischdampfkanal einseitig (der Deckelseite zu) an den Zylinder angegossen ist, wodurch der Zylinder auf der Deckseite stark geheizt wird.

Bei der Einströmung (und Kompression) gehen daher von der Frischdampfwärme auf der Kurbelseite $157 \cdot 100/677 = 23{,}2$ v. H., auf der Deckelseite 20,4 v. H. an die Zylinderwände über.

Im Wärmediagramm des Kreisprozesses stellt die unter der Linie $3' - 4' - 1'$ Fig. 154 liegende Fläche die 1 kg Dampfwassergemisch im Zylinder während der Zeit von Beginn Kompression bis Ende Füllung zugeführte Wärme Q dar. Berechnet man ferner die bei dem Kreisprozeß an die Wände übergehende Wärme, indem man die der Gl. 8 analoge Gleichung für den Kreisprozeß bildet, so findet man eine um $G_f \cdot q_3$ größere Wärmemenge als im wirklichen Prozeß.

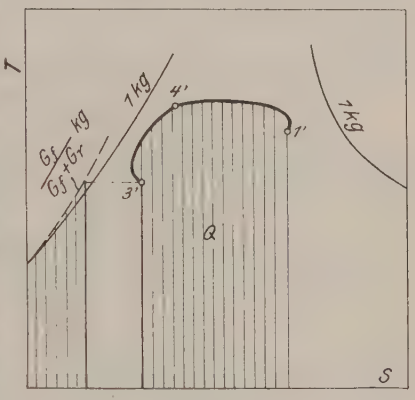


Fig. 154.

Der formelle Beweis, der in ganz entsprechender Weise wie früher beim Ausströmvorgang erbracht werden kann, kann hier wegbleiben, weil die gesamte Wärmebilanz verlangt, daß das Glied $G_f q_3$, um das bei der Ausströmung die dem Dampf entzogene Wärme zu klein gefunden wurde, in dem noch übrigen Teil des Kreisprozesses als Zusatzglied der dem Dampf zugeführten Wärme erscheint.

Die bei einem Arbeitshub vom Dampf mitgebrachte Wärme ist $G_f \cdot \lambda$. In 1 kg Dampf wiedergefunden wird die Wärme Q, Fig. 154, bei einem Arbeitshub also $(G_r + G_f) \cdot Q$. Der Unterschied

$$G_f \cdot \lambda - (G_r + G_f) \cdot Q$$

ist die im gedachten Kreisprozeß an die Wände übergehende Wärme. Diese ist aber um $G_f \cdot q_3$ größer als im wirklichen Prozeß, so daß die wirkliche Wandungswärme noch um $G_f \cdot q_3$ kleiner ist als dieser Unterschied. Bezeichnet man mit Q_W die Wandungswärme für 1 kg Frischdampf, so ist sie für einen Arbeitshub $G_f \cdot Q_W$. Also gilt

$$G_f \cdot Q_W = G_f \cdot \lambda - (G_r + G_f) Q - G_f \cdot q_3$$

$$Q_W = \lambda - \left(1 + \frac{G_r}{G_f}\right) Q - q_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Um also aus dem Entropiediagramm des Kreisprozesses den wahren Wert Q_W der Wandungswärme zu ermitteln, hat man die Wärmefläche Q mit $1 + \frac{G_r}{G_f}$ zu multiplizieren und diesen Betrag, sowie die Flüssigkeitswärme von 1 kg Dampf beim Zustande zu Beginn der

Kompression, abzuziehen von der Gesamtwärme von 1 kg Frischdampf.

In unserem in Fig. 142 dargestellten Beispiel wird nach Fig. 142 für die Deckelseite

$$Q = 418 \text{ Cal./kg},$$

nach früherem $G_r/G_f = 0{,}103$ und $q_3 = 75{,}4$, $\lambda = 677$. Daher ist

$$Q_V = 677 - 1{,}103 \cdot 418 - 75{,}4 = \underline{139{,}6} \text{ Cal./kg}.$$

Auf dem rechnerischen Wege wurde oben $Q_V = 138$ Cal. gefunden, in guter Übereinstimmung damit.

f) Übersicht über die Wärmeverwendung im Beispiele (Deckelseite).

Frischdampfwärme (von 0° an) $\underline{677}$ Cal./kg.

In **indizierte Arbeit** umgesetzte Wärme: Mittlerer Nutzdruck auf der Deckelseite $p_m = 2{,}14$ at, Hubraum 38,4 l, daher indizierte Arbeit der Deckelseite bei einer Umdrehung

$$\frac{10000 \cdot 2{,}14 \cdot 38{,}4}{1000} = 822 \text{ mkg} = 1{,}927 \text{ Cal.}$$

Frischdampfmenge 28,3 g. Daher Nutzarbeit in Calorien für 1 kg Frischdampf

$$AL_i = \frac{1{,}927 \cdot 1000}{28{,}3} = \underline{68{,}2} \text{ Cal.},$$

in Hundertteilen der Frischdampfwärme $68{,}2 \cdot 100/677 = 10{,}05$ v. H.

Während der **Einströmung** (und Kompression) gehen von jedem Kilogramm Frischdampf $\underline{138}$ Cal. in die Wände über, also etwa doppelt so viel als im ganzen in indizierte Arbeit verwandelt wird und 20,4 v. H. der Frischdampfwärme.

Während der **Expansion** treten aus den Wänden 1,67 Cal. in den Dampf zurück. Da 0,0312 kg Dampf arbeiten, in dem 0,0283 kg = 28,3 g Frischdampf enthalten sind, so ist der Wiedergewinn an Wärme für 1 kg Frischdampf

$$\frac{1{,}67 \cdot 1000}{28{,}3} = \underline{59{,}1} \text{ Cal.}$$

In Bruchteilen der bei der Einströmung in die Wände getretenen Wärme sind dies

$$59{,}1 \cdot 100/138 = 42{,}8 \text{ v. H.},$$

also ein erheblicher Betrag. Dabei ist zu beachten, daß ein bedeutender Teil dieses Rückstroms erheblich tiefere Temperatur als der Frischdampf und daher wesentlich weniger Arbeitswert als gleich viele Calorien Frischdampfwärme besitzt. In der ersten Zeit der Expansion nehmen übrigens die Wände noch Wärme auf; 59,1 Cal. ist der Überschuß der während der Expansion von den Wänden abgegebenen über die von ihnen aufgenommene Wärme.

Während der Ausströmung treten für 1 kg Frischdampf weitere 53 Cal. aus den Wänden in den Zylinderdampf über. Zusammen mit der während der Expansion zurückströmenden Wärme sind dies $53 + 59{,}1 = 112$ Cal., so daß von der während der Einströmung an die Wände übergegangenen Wärme noch $138 - 112 = 26$ Cal. für 1 kg Frischdampf zu Beginn der Kompression in den Wandungen stecken. Ein unbekannter Teil davon wird durch die Wandungen nach außen geleitet und geht verloren. Der Rest kann im ersten Teil der Kompression noch in den Dampf zurücktreten, so daß diese unter Wärmezufuhr beginnen kann. Da in unserem Beispiel bald nach Beginn der Kompression Frischdampf in unbekannten Mengen zutritt, so ist es nicht möglich,

diesen Wärmerest zu beurteilen. Die Kompression beginnt, soweit sich erkennen läßt, fast adiabatisch, was darauf hindeuten kann, daß der Wärmerest gering oder daß der Wärmeübergang wegen des geringen Temperaturgefälles zwischen Dampf und Wand sehr langsam ist. Mit steigendem Verdichtungsdruck und wachsender Verdichtungstemperatur muß er ohnehin bald aufhören.

Von den dem Dampf während der Ausströmung mitgeteilten 53 Cal. gehen 44 Cal. verloren mit dem ausströmenden Dampf. Von der bei der Einströmung in die Wände getretenen Wärme sind dies $44 \cdot 100/138 \sim 32$ v. H., die völlig nutzlos durch die Maschine gehen.

Im ganzen treten von der Frischdampfwärme 575 Cal. in den Kondensator. Da 68,2 Cal. in indizierte Arbeit übergehen, so sind im ganzen nachgewiesen

$$575 + 68{,}2 = \underline{643{,}2} \text{ Cal.}$$

Es fehlen also noch

$$677 - 643{,}2 = 33{,}8 \text{ Cal.},$$

oder eigentlich, da der Dampf aus Speisewasser von 8,5° hergestellt wird, nur $33{,}8 - 8{,}5 = 25{,}3$ Cal., die als Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung gelten können. Dies sind $25{,}3 \cdot 100/668{,}5 = 3{,}8$ v. H. der Frischdampfwärme.

65. Dampfmaschinen für überhitzten Wasserdampf von 60 at nach Wilhelm Schmidt.

Zum Betrieb von Kolbendampfmaschinen und Dampfturbinen wurde bisher Dampf von mehr als etwa 20—25 at Druck nicht verwendet, weil bei noch höheren Drücken der Arbeitsgewinn aus der aufgewendeten Wärme nur noch verhältnismäßig langsam mit dem Druck wächst (Abschn. 63, Schluß), während die baulichen Schwierigkeiten, insbesondere bei den Dampfkesseln, erheblich größer werden. Nur mehr versuchsweise sind in Einzelfällen auch sehr viel höhere Dampfdrücke verwendet worden (Bd. I, 54). Erst dem Begründer des modernen Heißdampfmaschinenbaues, Wilhelm Schmidt in Wilhelmshöhe, ist es nach umfangreichen Versuchsarbeiten, die im Jahre 1910 begonnen wurden, gelungen, Dampfmaschinen mit hochgespanntem Dampf von nahezu 60 at Druck betriebssicher und mit einem wesentlich geringeren Wärmeaufwand für die Einheit der Nutzleistung als bei allen seitherigen Dampfmaschinen zu betreiben[1]). Dieser Erfolg in der Weiterentwicklung des Dampfmaschinenbaues war nur möglich durch die Anwendung neuer Grundsätze und Erkenntnisse, die sich zum Teil erst im Laufe der Versuchsarbeiten ergaben.

Von vornherein ist nach den seitherigen Erfahrungen und dem Stand der thermodynamischen Erkenntnis zu erwarten, daß sich mit so hoch gespanntem Dampf ohne die Anwendung sehr hoher Überhitzung kein wesentlicher Fortschritt im Ausnützungsgrad der Wärme erzielen läßt. Anfänglich trocken gesättigter Dampf von 60 at wird, wenn er sich adiabatisch bis auf 1 at ausdehnt, nach Taf. IIIa, Bd. I oder Taf. III, Bd. II zu rd. $22\,\%$ seines Gewichtes flüssig, bei Ausdehnung bis 0,1 at zu rd. $28\,\%$. Dazu treten noch die Niederschläge infolge des Wärmeaustausches mit den Zylinderwänden. Wenn man also auch stufenweise Expansion in 3 bis 4 hintereinander geschalteten Zylindern anwendet, so arbeiten doch besonders die Niederdruckzylinder sehr ungünstig und der Nutzen, der sich aus dem besseren

[1]) Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. 1921, S. 663, O. H. Hartmann, Hochdruckdampf bis zu 60 at in der Kraft- und Wärmewirtschaft (Vortrag auf der Hauptversammlung des Ver. Deutsch. Ing. zu Cassel 1921).

thermischen Wirkungsgrad des höher gespannten Dampfes ergeben könnte, kommt infolge der vermehrten Niederschlagsverluste nicht zur Geltung. Der große Einfluß der Niederschlagsverluste hat ja schon bei den üblichen Dampfdrücken von 9—12 at zur Einführung des Heißdampfbetriebs Veranlassung gegeben (Bd. I, 83); um so nötiger muß sich hohe Überhitzung bei dem 5 bis 6 mal so großen Dampf-

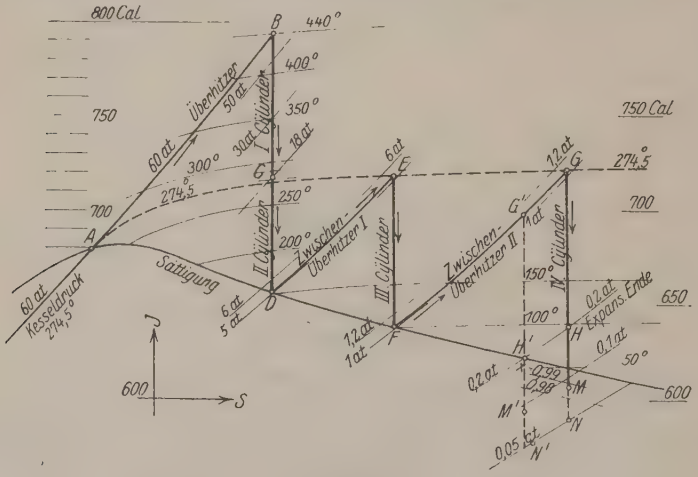


Fig. 155.

druck von 60 at erweisen. Schmidt überhitzt daher den Kesseldampf von 60 at, der nach Tab. I eine Temperatur von 274,5° besitzt, bis auf etwa 440°, also erheblich über das seither übliche Höchstmaß von etwa 350° hinaus. Nun erreicht aber Dampf von 60 at und 440° bei adiabatischer Ausdehnung bis auf etwa 5 at bereits die Sättigungsgrenze Fig. 155, Punkt *D*, so daß trotz der hohen Anfangsüberhitzung die Mittel- und Niederdruckzylinder mit feuchtem, gesättigtem Dampf arbeiten würden. Die Arbeit der Niederdruckstufen ist aber besonders bei Kondensationsbetrieb sehr beträchtlich und Schmidt hat gefunden, daß sich eine in Betracht kommende Verbesserung der Wärmeausnützung nur ergibt, wenn man den Dampf auch in diesen Stufen vor dem Eintritt in die Zylinder überhitzt. Schmidt verwendet jedoch zur Überhitzung an dieser Stelle nicht etwa, wie in dem ersten Überhitzer, die Feuergase des Kessels oder einen Überhitzer mit eigener Feuerung, sondern Sattdampf mit der vollen Kesselspannung von 55—60 at. Da dieser Dampf eine Temperatur von 274,5° besitzt, so läßt sich mit seiner Hilfe, bei genügend großer Heizfläche des Zwischenüberhitzers, der trocken gesättigte und bis auf 5 at entspannte Abdampf der Hochdruckzylinder, der nur eine Temperatur von etwa 151° hat, um annähernd 274,5 — 151 = 123,5°, also recht erheblich überhitzen. Somit steht also den Niederdruckstufen überhitzter Dampf von rd. 5 at und 274,5° zur Verfügung, Punkt *E*, Fig. 155. Dehnt sich nun dieser Dampf

im III. Zylinder adiabatisch aus, so erreicht er bei rd. 1 at wiederum die Sättigungsgrenze, Punkt F, Fig. 155. Um im IV. Zylinder, der die Druckstufe zwischen 1 at und dem Kondensatordruck von 0,1 bis 0,05 at zu verarbeiten hat, die Niederschlagsverluste zu vermeiden, wird daher der aus dem III. Zylinder austretende Dampf nochmals mittels gesättigtem Frischdampf aus dem Kessel überhitzt, im Höchstfall also wieder bis 274,5°, Punkt G des JS-Diagramms, Fig. 155. Läßt man diesen Dampf, der um rd. $274{,}5 - 100{,}5 = 174^0$ überhitzt ist, sich im Niederdruckzylinder adiabatisch bis auf eine Endspannung von 0,2 at (am Hubende) ausdehnen, Punkt H, Fig. 155, so fällt seine Temperatur auf rd. 100°; er ist also, da zu seiner Spannung von 0,2 at eine Sättigungstemperatur von nur rd. 60° gehört, noch um $100 - 60 = 40^0$ überhitzt. Daher würde hier auch schon eine geringere Zwischenüberhitzung genügen, um im Niederdruckzylinder bis zum Ende der Expansion gerade das Sättigungsgebiet zu erreichen, und zwar genügt nach Fig. 155, Punkt G', eine Temperatur von 225°[1]). Weiterhin strömt der Dampf in üblicher Weise in den Kondensator, wobei noch die Volldruckarbeit zwischen 0,2 at und dem Kondensatordruck von etwa 0,05 at gewonnen wird.

Der Wärmeaufwand, gerechnet für 1 kg des durch die Zylinder gehenden Arbeitsdampfes, besteht nun aus folgenden Teilen:

1. Der Gesamtwärme (Erzeugungswärme) von 1 kg überhitztem Dampf von 440° und 60 at Druck, bestehend aus der Flüssigkeitswärme $q = 285{,}3$ Cal., der Verdampfungswärme von $r = 392$ Cal. und der Überhitzungswärme zwischen Sättigung und 440°. Da die spezifischen Wärmen in diesem Gebiet nicht bekannt sind, so läßt sich der letztere Betrag nicht ohne weiteres angeben. Sicherer ist die Extrapolation für die Gesamtwärme (den Wärmeinhalt bei konstantem Druck) des überhitzten Dampfes auszuführen. Aus Tafel III, Bd. II geht hervor, daß sie rd. 793 Cal. betragen wird (von 0° an gerechnet). Von 15° an, der durchschnittlichen Anfangstemperatur des Wassers, beträgt also der gesamte Wärmeaufwand für 1 kg überhitzten Dampf $793 - 15 = 778$ Cal. (Die Überhitzungswärme allein würde $793 - 285{,}3 - 392 = 115{,}7$ Cal. betragen, also die mittlere spez. Wärme $c_{pm} = 115{,}7/165{,}5 = 0{,}70$.)

2. Der Überhitzungswärme im I. Zwischenüberhitzer, zwischen Sättigungstemperatur (151°) und 274,5°, nach Fig. 155 rd. 61 Cal. (Nach den neuesten Münchener Versuchen, Tab. III, Anhang, ist $c_{pm} = 0{,}504$, also die Überhitzungswärme $0{,}504 \cdot 123{,}5 = 62{,}2$ Cal.)

Ebenso groß ist die Wärme, die dem Hochdruck-Heizdampf des I. Zwischenüberhitzers entzogen wird, wodurch sich $62{,}2/392 = 0{,}16$ kg Dampf zu Wasser von 151° verflüssigen. Wird dieses Wasser, wie es geschieht, dem Kessel unmittelbar wieder zugeführt, so ist zu seiner Wiederverdampfung, falls es ohne Temperaturverlust in den Kessel gelangt, nur die Verdampfungswärme von 392 Cal. für 1 kg,

[1]) Nach O. H. Hartmann a. a. O. wird auch tatsächlich nur bis etwa 226° überhitzt.

also insgesamt $0{,}16 \cdot 392 = 62{,}2$ Cal. aufzuwenden. Ein Aufwand an Flüssigkeitswärme für diesen Teil des im Kessel verdampfenden Wassers könnte nur dadurch entstehen, daß bei der Zurückleitung eine Abkühlung durch Wärmeverluste entstände. Diese Verluste können sehr eingeschränkt werden, bei der vorliegenden theoretischen Betrachtung müssen sie, ebenso wie alle übrigen Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung, fortbleiben.

3. Der Überhitzungswärme im II. Zwischenüberhitzer. Diese beträgt nach Taf. III rd. 83 Cal. (Nach Tab. III, Anhang ist $c_{pm} = 0{,}472$, also die Überhitzungswärme $0{,}472 \cdot 174 = 82{,}1$ Cal.)

Wird nur bis 225^0 überhitzt, so sind $0{,}472 \cdot 124{,}5 = 58{,}8$ Cal. aufzuwenden.

Dem verflüssigten Heizdampf im Gewicht von $82{,}1/392 = 0{,}21$ kg, bzw. $58{,}8/392 = 0{,}15$ kg, ist, da er ohne Wärmeverlust in den Kessel zurückkehrt, bei seiner Wiederverdampfung lediglich seine Verdampfungswärme, also 82,1 bzw. 58,8 Cal. zuzuführen.

Somit ist der gesamte Wärmeaufwand

$$Q = 778 + 62{,}2 + 82{,}1 = 922{,}3 \text{ Cal.}$$

$$\text{bzw. } Q' = 778 + 62{,}2 + 58{,}8 = 899{,}0 \text{ „}$$

Die geleisteten Arbeiten setzen sich wie folgt zusammen. Das bei vollständiger Expansion von 60 at und 440^0 bis rd. 5 at und Sättigung ausnutzbare Wärmegefälle beträgt nach Fig. 155 **136** Cal., Strecke BD. In der Schmidtschen Maschine wird dieses Gefälle in 2 Zylindern hintereinander ausgenützt, von denen der erste zwischen 60 und rd. 18 at, der zweite zwischen 18 at und rd. 5 at arbeitet.

Im III. Zylinder wird bei vollständiger Expansion zwischen rd. 5 und rd. 1 at eine Arbeit im Werte von **80** Cal. gewonnen.

Im IV. Zylinder setzt sich die Arbeit zusammen aus dem Wärmegefälle zwischen rd. 1 at und 0,2 at, Strecke $GH = 83$ Cal., bzw. $G'H' = 76$ Cal. und aus der Volldruckarbeit zwischen den Drücken 0,2 und 0,05 at (vgl. Bd. I, Abschn. 80, b). Das spez. Volumen im Punkt H (0,2 at, 95^0) ist nach Taf. IIIa, Bd. I $v_e = 8{,}7$ cbm/kg, im Punkt H' gleich dem Sättigungsvolumen für 0,2 at also $v_e' = 7{,}8$ cbm. Daher ist im ersten Falle die Volldruckarbeit

$$(0{,}2 - 0{,}05) \cdot 10000 \cdot 8{,}7/427 = 30{,}5 \text{ Cal.},$$

im 2. Falle

$$(0{,}2 - 0{,}05) \cdot 10000 \cdot 7{,}8/427 = 27{,}4 \text{ Cal.}$$

Bei Überhitzung bis $274{,}5^0$ ist somit die Arbeit des IV. Zylinders $83 + 30{,}5 = \mathbf{113{,}5}$ Cal., bei Überhitzung bis 225^0 dagegen $76 + 27{,}4 = \mathbf{103{,}4}$ Cal.

Somit ist nun die gesamte Arbeit, die von 1 kg Dampf in der Maschine verrichtet wird,

$$AL = 136 + 80 + 113{,}5 = 329{,}5 \text{ Cal, bzw.}$$

$$AL' = 136 + 80 + 103{,}4 = 319{,}4 \text{ „}$$

Von der aufgewendeten Wärme ist also, ohne Rücksicht auf Wärme- und Spannungsverluste, in Arbeit umsetzbar der Bruchteil

$$\eta_{th} = \frac{AL}{Q} = \frac{329{,}5}{922{,}3} = \mathbf{0{,}357}, \text{ bzw.}$$

$$\eta'_{th} = \frac{AL'}{Q'} = \frac{319{,}4}{899{,}0} = \mathbf{0{,}356}.$$

Der thermische Wirkungsgrad ist also gleich groß, ob man im Niederdruckzylinder bis zur Kesseltemperatur von 274,5° oder nur bis 225° überhitzt. Da mit 1 Cal. Wärmeaufwand 0,357 Cal. Arbeit gewonnen werden, so ist für 1 PS-Stunde = 632,3 Cal. Arbeit ein Wärmeaufwand von 632,3/0,357 = **1771 Cal.** erforderlich.

Würde man ohne Zwischenüberhitzung von 60 at und 440° adiabatisch bis 0,05 at expandieren, so würde theoretisch nach Tafel III eine Arbeit im Werte von 300 Cal frei werden. Der thermische Wirkungsgrad würde also, da der Wärmeaufwand 778 Cal. beträgt, 300/778 = 0,385 sein. Der Prozeß mit doppelter Zwischenüberhitzung ist daher dem Prozeß ohne Zwischenüberhitzung rein theoretisch nur wenig unterlegen; praktisch ist er ihm wegen der Verringerung der sonst sehr bedeutenden Niederschlagsverluste erheblich überlegen.

Als indizierte Arbeit in der wirklichen Maschine dürften auch bei doppelter Zwischenüberhitzung wegen der unvermeidlichen Drossel- und Wärmeverluste nicht mehr als besten Falles 85% des verlustfreien Betrages zu erreichen sein, so daß von der aufgewendeten Wärme nicht mehr als

$$\eta_i = 0{,}357 \cdot 0{,}85 = 0{,}30$$

Bruchteile als indizierte Arbeit gewonnen werden können. Dies entspricht einem kleinsten möglichen Wärmeverbrauch von

$$1771/0{,}85 = 2080 \text{ Cal/PS}_i\text{St.}$$

Der mechanische Wirkungsgrad einer 4-Zylindermaschine dürfte günstigen Falles 90% betragen, so daß von der aufgewendeten Arbeit

$$\eta_e = 0{,}30 \cdot 0{,}90 = 0{,}27$$

Bruchteile als effektive Arbeit gewonnen werden können. Dies würde einem Wärmeverbrauch von

$$2080/0{,}90 = 2311 \text{ Cal/PS}_e\text{St}$$

entsprechen.

Die vierstufige Hochdruck-Heißdampfmaschine mit 2facher Stufenüberhitzung von Wilh. Schmidt hat auf der Hochdruckseite 135 und 240 mm Zylinderdurchmesser und 400 mm Hub (beide Zylinder einfach wirkend), auf der Niederdruckseite 285 und 680 mm Durchmesser und 600 mm Hub (doppelt wirkend) und macht rd. 150 minutl. Umdrehungen. Bei Versuchen mit dieser Maschine (am 19. 5. 1921) fand O. H. Hartmann folgende Werte:

Im	I.	II.	III.	IV. Zylinder
Eintritts-Dampfdrücke	55	17,8	4,9	0,8 at abs.
Eintritts-Dampftemperaturen	435°	297°	260°	226° C.
Austritts-Dampftemperaturen	300°	185°	100°	—
Indizierte Leistung	35,2	27,7	36,75	47,75 PS_i.

Die Gesamtleistung betrug also 147,4 PS_i. bei einer mittleren Umdrehungszahl von 147,8 i. d. Min.; der Druck im Kondensator war 0,05 at abs. Der Wärmeverbrauch betrug 2070 $Cal/PS_i St$[1]).

An der gleichen Maschine fand Prof. Franke (am 15. 6. 1921) bei 57,5 at Kesseldruck und 55,5 at am Hochdruckzylinder mit den Temperaturen 465° am I., 298° am II., 263,3° am III. und 229° am IV. Zylinder und einem Kondensatordruck von 0,039 at abs. eine Leistung von 149,6 PS_i bei 145,6 min. Umdr., sowie einen Wärmeverbrauch von 2065 $Cal/PS_i St$[1]) und einen indizierten thermischen Wirkungsgrad $\eta_i = 0{,}306$.

Nach diesen Feststellungen hat die Schmidtsche Höchstdruckdampfmaschine einen um etwa 20% geringeren Wärmeverbrauch als die besten seitherigen Kolbendampfmaschinen und Dampfturbinen[2]).

66. Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß.

Übersicht über die möglichen Fälle und die Rechnungsgrundlagen.

Wird der Innenraum eines mit Gas oder Dampf gefüllten Gefäßes durch eine Öffnung mit einem anderen Raum verbunden, in dem ein niedrigerer Druck herrscht als im Gefäß, so strömt der Inhalt des Gefäßes nach diesem Raume über. Dabei nimmt der Anfangsdruck p_0 im Gefäß allmählich ab, und wenn er gleich dem Druck p_a im Außenraum geworden ist, ist die Überströmung beendigt. Es handelt sich um die Berechnung der Zeit, nach welcher der Druck im Gefäß einen bestimmten Wert p_i zwischen p_0 und p_a erreicht und um die ganze Entleerungszeit; oder umgekehrt um die Berechnung des Druckabfalles in einer gegebenen Zeit.

1. Der einfachste Fall ist der eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V mit einer Öffnung von unveränderlichem Querschnitt F, die in einen sehr großen Außenraum führt, dessen Druck p_a durch die zuströmenden Mengen nicht verändert wird. Wenn man bedenkt, daß die Eröffnung einer anfänglich geschlossenen Mündung immer einen gewissen Aufwand an Zeit bedingt, während der bereits Ausströmung erfolgt, so erkennt man, daß dieser Fall praktisch nur dann vorliegt, wenn die Mündung im Verhältnis zum Gefäßraum klein ist, so daß ihre Eröffnungszeit vernachlässigbar ist gegenüber der ganzen Entleerungszeit. Genau verwirklicht ist der Fall nur für den Teil der Entleerungszeit, während dessen die Mündung ganz offen ist.

2. Umständlicher wird die Aufgabe, wenn sich die Eröffnungsweite der Mündung während der Ausströmzeit verändert, etwa so, daß der Querschnitt von anfänglich $f = 0$ bis F allmählich zu-

[1]) Der Wärmeverbrauch der Zwischenüberhitzer ist dabei berücksichtigt. — Ein Wärmeverlust des Rücklaufwassers scheint nicht gemessen zu sein.

[2]) Heilmann hat, nach Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. 1921, S. 1045, an einer Verbund-Lokomobile von 350 PS mit Gleichstrom von R. Wolf mit 15,1 at Dampfdruck und 338° Dampftemperatur vor der Maschine einen Wärmeverbrauch von 2830 $Cal/PS_i St$. festgestellt.

Vgl. außerdem Zeitschr. Ver. Deutsch. Ing. 1922, S. 345, Die Wärmeausnützung der Kolbendampfmaschine (von Heilmann und O. H. Hartmann).

nimmt; dabei kommt noch das Gesetz, nach dem sich der Querschnitt mit der Zeit ändert, in Betracht. Dies ist z. B. immer der Fall bei der Ausströmung aus den Zylindern der Dampfmaschinen und Gasmaschinen. Hier ist die Zeit des allmählichen Öffnens (und Schließens) stets ein bedeutender Bruchteil der ganzen Eröffnungszeit der Auslaßsteuerung; es kommt häufig vor, daß das Auslaßorgan in dem Augenblick, wo es seine größte Eröffnung erreicht hat, sofort wieder zu schließen beginnt. Dazu kommt hier der Umstand, daß gerade die Zeit des allmählichen Eröffnens am wichtigsten für den Druckausgleich ist (Vorausströmung).

3. In beiden vorangehenden Fällen war der Gefäßraum V während der Ausströmzeit unveränderlich. Wird aber dieser Raum auf einer Seite durch einen beweglichen Kolben begrenzt, so ist die Bedingung nicht mehr erfüllt. Die Druckänderungen sind dann außer durch die Ausströmöffnung auch noch durch die Raumänderung infolge der Kolbenbewegung bedingt. Ein besonders wichtiger Fall dieser Art ist die Ausströmung aus Dampf- und Gasmaschinen während des Rückgangs des Kolbens.

In jedem der Fälle 1 bis 3 kann der Raum V_2, in den die Ausströmung erfolgt, auch verhältnismäßig klein sein, etwa von der Größenordnung des Gefäßes V_1, aus dem die Ausströmung erfolgt. Dann ändert sich während der Ausströmzeit nicht nur p_i, sondern auch p_a. Dabei kann auch V_2 von veränderlicher Größe sein. Dieser Fall stellt eine Vereinigung der Ausströmung aus einem Gefäß und der Einströmung in ein Gefäß dar.

Für alle drei Fälle gelten folgende gemeinsame Gesichtspunkte:

α) Die augenblickliche Ausflußmenge wird nach den gewöhnlichen Ausflußformeln für Mündungen, Bd. I, A. 64 und 70, angesetzt, also unter der Voraussetzung, daß die Mündung gegenüber dem Querschnitt des Gefäßes verhältnismäßig klein ist. Die Kontraktion des Strahles und Strömungswiderstände der Mündung werden durch den „Ausflußkoeffizienten“ μ berücksichtigt und demgemäß gesetzt

$$G_{sek} = \mu \cdot G_{0\,sek} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

mit $G_{0\,sek}$ als kontraktions- und widerstandsfreiem Wert des sekundlichen Ausflußgewichts (Bd. I, Abschn. 70).

β) Infolge der Abströmung erleidet der Rückstand im Gefäß eine Zustandsänderung (Expansion, unter Umständen auch Kompression), deren Gesetz verschieden sein kann und durch den Wärmeaustausch mit den Gefäßwänden bedingt wird.

Erfolgt die Entleerung sehr rasch, d. h. ist die Mündung weit im Verhältnis zum Gefäßinhalt und die Eröffnung fast plötzlich, so wird der Wärmeaustausch gering sein und daher die Hauptmasse des Rückstandes sich adiabatisch ausdehnen[1]). Die Rückstände be-

[1]) Davon hat z. B. Hirn bei seinen Versuchen über die Temperaturänderung bei adiabatischer Expansion überhitzter Dämpfe Gebrauch gemacht.

folgen dann bei Gasen und Dämpfen das Zustandsgesetz

$$p_i \cdot v_i^k = p_0 v_0^k \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

mit k als adiabatischem Exponenten (Bd. I Abschn. 12, 24, 26, 50).

Geht die Entleerung langsam vor sich, wie z. B. in der ersten Zeit der Vorausströmung und während des Kolbenrückgangs bei den Dampf- und Gasmaschinenzylindern, so findet eine erhebliche Wärmeabgabe seitens der Wände an den Dampf[1]) oder die Gasreste statt, besonders wenn sich diese noch in wirbelnder Bewegung befinden, was sehr wesentlich für die Wärmeübertragung ist. Es bleibt dann nichts übrig, als der Zustandsänderung das polytropische Gesetz zu unterstellen

$$p_i v_i^m = p_0 v_0^m, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

worin $m < k$ ist. Von isothermischer Zustandsänderung der Rückstände in den Gasmaschinen kann natürlich keine Rede sein. Der Wert m wird immer größer als 1 und wegen der schlechten Wärmeleitung der Gase näher bei k als bei 1 sein. Dagegen kann bei gesättigtem Dampf wohl $m = 1$ werden, wie in der Expansionsperiode der Dampfmaschinen. Bedeutenden Einfluß auf den Druckausgleich hat diese Zustandsänderung nicht, so daß eine ungefähr zutreffende Schätzung von m völlig ausreicht. Das genaue Gesetz ist ohnehin bis jetzt in keinem Falle bekannt und sicher ist auch m nicht unveränderlich.

γ) Der Wert des Ausströmungskoeffizienten μ hängt nach Abschn. 70, Bd. I von mehreren Umständen ab. Der wichtigste ist die scharfkantige oder abgerundete Form des Längenprofils an der Einlaufstelle. Für die vorliegende Aufgabe von besonderer Bedeutung ist aber die Abhängigkeit des Wertes μ vom Druckverhältnis p_i/p_a. Nach Bd. I, Abschn. 70 wächst allgemein μ mit wachsenden Werten von p_i/p_a, für kurze scharfkantige Mündungen z. B. von rd. $\mu = 0{,}55$ bei Werten von p_i/p_a nahe bei 1 bis rd. $\mu = 0{,}85$ bei $p_i/p_a = 4$. Im Anfang des Entleerungsvorgangs ist also μ stets größer als am Ende desselben.

Dies bedingt eine außerordentliche Erschwerung der genauen Lösung unserer Aufgabe, besonders aus dem Grunde, weil das Abhängigkeitsgesetz des Wertes μ vom Druckverhältnis nur wenig geklärt und vermutlich für verschiedene Mündungsformen verschieden ist.

Im allgemeinen bleibt daher z. Zt. nichts übrig, als für μ einen unveränderlichen Mittelwert zu setzen.

δ) Das Gesetz, nach dem die sekundlich ausströmende Dampfmenge vom Innendruck und Außendruck abhängt, ist verschieden für Werte von p_i/p_a, die größer oder kleiner sind als das

[1]) Vgl. z. B. Abschn. 64, c.

kritische Druckverhältnis

$$\left(\frac{p_i}{p_a}\right)_{kr} = \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}},$$

dessen Wert für trocken gesättigten Wasserdampf 1,73, für überhitzten Wasserdampf 1,83, für zweiatomige Gase 1,89 ist.

Ist der Anfangsdruck p_0 im Gefäß kleiner als der zum Außendruck p_a gehörige kritische Wert, also

$$p_0 < \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

so gilt für das sekundliche Ausflußgewicht

$$G_{sek} = \mu \cdot f \cdot \sqrt{2\,g\,\frac{k}{k-1}\,\frac{p_i}{v_i}\left[\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]} \quad \ldots (5)$$

oder wenn zur Abkürzung gesetzt wird

$$\psi^{1}) = \sqrt{2\,g\,\frac{k}{k-1}\left[\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{k+1}{k}}\right]} \quad \ldots\ldots (6)$$

$$G_{sek} = \mu \cdot \psi \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5a)$$

G_{sek} hängt also in sehr umständlicher Weise von dem augenblicklichen, während der Entleerung stets abnehmenden Druckverhältnis p_i/p_a ab.

Ist dagegen der Anfangsdruck

$$p_0 > \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

so gilt nach Bd. I, Abschn. 64

$$G_{sek} = \mu \cdot \psi_{max} \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}}, \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

worin ψ_{max} ein unveränderlicher, von dem Absolutwert des Druckes p_0 unabhängiger Wert ist, nämlich der Größtwert von ψ[1]) nach Gl. 6

$$\psi_{max} = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{1}{k-1}} \cdot \sqrt{\frac{2\,g\,k}{k+1}}$$

---

[1]) In Bd. I, Absch. 64 ist der Faktor $\sqrt{2g}$ nicht mit in ψ einbezogen.

für gesättigten Wasserdampf	$\psi_{max} =$	2,0
„ überhitzten Wasserdampf		2,1
„ zweiatomige Gase bei gewöhnl. Temperatur		2,15

Gl. 9

G_{sek} ändert sich also, solange bei der Entleerung der Innendruck den zum Außendruck p_a gehörigen kritischen Wert

$$p_{ikr} = \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

noch nicht erreicht hat, in viel einfacherer Weise als nachher.

Erfolgt die Ausströmung durch Laval-Düsen, so bleibt Gl. 8 bis zu einem erheblich tieferen Innendruck gültig als bei Ausströmung durch gewöhnliche Mündungen, und zwar liegt die Grenze um so tiefer, je stärker die Düse erweitert ist.

Zur einfachen Unterscheidung werden wir das ersterwähnte Gebiet der unterkritischen Druckverhältnisse als Niederdruckgebiet, das Gebiet der überkritischen Druckverhältnisse als Hochdruckgebiet bezeichnen.

Bei jedem Entleerungsvorgang, der im Hochdruckgebiet beginnend bis zum Gegendruck fortgesetzt wird, erleidet also das Gesetz der sekundlichen Ausflußmenge beim Durchgang des Innendrucks durch den kritischen Druck eine sehr bedeutende Änderung. Bei der analytischen Behandlung dieser Aufgabe müssen daher die beiden Zeiten von Beginn der Entleerung bis zur Erreichung des kritischen Druckes (Hochdruckgebiet) und von da ab bis zur Erreichung des Gegendrucks (Niederdruckgebiet) getrennt berechnet werden.

67. Allgemeine Grundgleichung für die Änderung des Druckes mit der Zeit während der Ausströmung aus Gefäßen ohne Zufluß.

In dt Sekunden fließt nach Gl. 5a bzw. 8, Abschn. 66 das Gewicht aus

$$dG = \mu \cdot \psi \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}} \cdot dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin ist nach Gl. 3

$$p_i \cdot v_i^m = p_0 v_0^m ,$$

also

$$v_i = v_0 \cdot \left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{\frac{1}{m}} ,$$

somit

$$\frac{p_i}{v_i} = \frac{p_i}{v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}} = \frac{p_0}{v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{1 + \frac{1}{m}} .$$

Hiermit wird aus Gl. 11

$$dG = \mu\,\psi f \cdot \sqrt{\frac{p_0}{v_0}} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2m}} dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Diese Ausflußmenge muß gleich der Abnahme des Gefäßinhaltes in der gleichen Zeit, also in dt Sekunden sein. Ist G_0 das Anfangsgewicht, G_i das zur Zeit t im Gefäß noch vorhandene Gewicht, so sind während t Sekunden ausgeströmt

$$G = G_0 - G_i \text{ kg}.$$

Nun ist, wenn V_0 das anfängliche Gefäßvolumen, V_1 das zur Zeit t ist

$$G_0 = \frac{V_0}{v_0}, \quad G_i = \frac{V_i}{v_i},$$

daher

$$G = \frac{V_0}{v_0} - \frac{V_i}{v_i},$$

also das Differential der Ausflußmenge

$$dG = -\,d\left(\frac{V_i}{v_i}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hierin ist wie oben

$$v_i = v_0 \cdot \left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{\frac{1}{m}},$$

$$dG = -\frac{1}{v_0}\,d\left[\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}} \cdot V_i\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Gleichsetzen dieses Ausdrucks mit Gl. 2 ergibt

$$\mu\psi f \cdot \sqrt{\frac{p_0}{v_0}} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2m}} \cdot dt = -\frac{1}{v_0} \cdot d\left[\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}} \cdot V_i\right]$$

$$\frac{d\left[\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{m}} \cdot V_i\right]}{dt} = -\mu\psi f \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}+\frac{1}{2m}} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Nach Ausrechnung des Differentials der linken Seite und Division mit $V_i \cdot (p_i/p_0)^{\frac{1}{m}}$ wird also

$$\frac{1}{m}\,\frac{1}{\frac{p_i}{p_0}} \cdot d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{\mu\psi f}{V_i} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}} \cdot dt - \frac{dV_i}{V_i} \quad . \quad (5\,a)$$

Die Veränderlichen in dieser Gleichung sind p_i/p_0, V_i, f, ψ und t. Die Veränderung von V_i mit der Zeit kann je nach dem Falle sehr verschieden sein, ebenso diejenige von f. Ist V_i, der Gefäßraum, unveränderlich, so ist $dV_i = 0$ und das zweite Glied rechts fällt weg. Eine sehr wesentliche Vereinfachung erfährt die Gleichung, wenn $m = 1$ ist. Dann wird $(p_i/p_0)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}} = 1$, das erste Glied rechts enthält dann im Hochdruckgebiet nur noch bekannte Funktionen der Zeit und die Gleichung kann ohne weiteres integriert werden[1]). Für jeden Sonderfall muß die Lösung der Differentialgleichung Gl. 5a besonders gesucht werden. Schwierigkeiten bereitet insbesondere das Niederdruckgebiet wegen der verwickelten Abhängigkeit des Wertes ψ vom Verhältnis p_i/p_0. Im folgenden wird eine Reihe praktisch wichtiger Einzelfälle behandelt.

68. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V durch eine Mündung von unveränderlichem Querschnitt F.

Die Grundgleichung Gl. 5a im vorigen Abschnitt lautet wegen

$$V_i = V = \text{konst.}, \quad dV_i = 0, \quad f = F = \text{konst.}$$

$$\frac{1}{m}\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{-1} \cdot d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{\mu\psi F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0}\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}} \cdot dt$$

oder

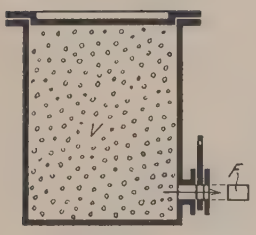


Fig. 156.

$$\frac{1}{m}\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m}-\frac{3}{2}} \cdot d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{\mu\psi F}{V}\sqrt{p_0 v_0} \cdot dt \quad (1)$$

Die Lösung ist nun sehr verschieden, je nachdem die Ausströmung im Hochdruckgebiet, also für $\psi = \text{konst.} = \psi_{max}$, vor sich geht, oder im Niederdruckgebiet, wo ψ allmählich bis 0 abnimmt.

A. Hochdruckgebiet.

Im Hochdruckgebiet kann Gl. 1 integriert werden. Man erhält

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2m}-\frac{3}{2}+1}\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m}-\frac{3}{2}+1} = -\frac{\mu\psi_{max}F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot t + \text{konst.}$$

oder für die Grenzen

$$p_i = p_0, \quad p_i = p_i,$$

bzw.

$$t = 0, \quad t = t$$

$$\frac{2}{m-1} \cdot \left[\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{-\frac{1}{2}\frac{m-1}{m}} - 1\right] = \frac{\mu\psi_{max}F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot t,$$

[1]) Vgl. Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1906, W. Schüle, Zur Dynamik der Dampfströmung in der Kolbendampfmaschine.

also

$$t = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu \psi_{max} F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Darin muß jedoch p_i größer bleiben als der kritische Druck p_{kr}, also

$$p_i > \left(\frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_a .$$

Bezeichnet man mit t_{kr} die Zeit, zu welcher der kritische Druck gerade erreicht wird, so ist

$$t_{kr} = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu \psi_{max} F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \cdot \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1} \cdot \frac{m-1}{2m}} - 1 \right] . \quad (3)$$

oder

$$t_{kr} = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu \psi_{max} F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left\{ \left[\frac{p_0}{p_a} \cdot \left(\frac{p_a}{p_i} \right)_{kr} \right]^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right\} \quad . \quad . \quad (3\,a)$$

worin ψ_{max} und $(p_a/p_i)_{kr}$ die in Abschn. 66 angeführten Werte besitzt.

In dem besonderen Fall $m = 1$ wird die Lösung unbestimmt, $t = 0/0$. Anstatt diesen unbestimmten Wert zu ermitteln, ist es einfacher, die Grundgleichung 1 für $m = 1$ zu integrieren. Diese Gleichung wird mit $m = 1$

$$\frac{1}{\frac{p_i}{p_0}} \cdot d\left(\frac{p_i}{p_0} \right) = - \frac{\mu \psi_{max} F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot dt .$$

Ihr Integral ist

$$\left(\ln \frac{p_i}{p_0} \right)_{p_0}^{p_i} = - \frac{\mu \psi_{max} F}{V} \cdot \sqrt{p_0 v_0} \cdot t ,$$

also

$$t = \frac{2{,}303\, V}{\mu \psi_{max} \cdot F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \log \frac{p_0}{p_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und

$$t_{kr} = \frac{2{,}303\, V}{\mu \psi_{max} F} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \log \left[\frac{p_0}{p_a} \cdot \left(\frac{p_a}{p_i} \right)_{kr} \right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Beispiel 1. Ein Druckluftbehälter von 1000 l Inhalt enthält Luft von 8 kg/qcm Überdruck und 20° C. Der Behälter soll durch ein Ventil von 10 mm Durchgang in die Atmosphäre entleert werden. Welche Zeiten vergehen, bis der Druck im Behälter auf 6, 4, 2, 1 kg/qcm Überdruck gefallen ist? Der Ausströmkoeffizient des Ventils möge $\mu = 0{,}6$ sein; $\psi_{max} = 2{,}15$.

a) Die Zustandsänderung der Restluft folge dem Gesetz $p v^{1.25} = \text{konst.}$ Dies entspricht einer nicht unbeträchtlichen Wärmeabgabe der Wände. Trotzdem würde die Temperatur im Behälter fallen im Verhältnis

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1{,}25-1}{1{,}25}} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{5}},$$

also für $p_2 = 2$ at abs.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{9}{2} \right)^{\frac{1}{5}} = 1{,}35 ,$$

auf

$$T_2 = \frac{273 + 20}{1{,}35} = 217 \text{ abs. oder } -56^\circ \text{ C}.$$

Nach Gl. 2 ergibt sich nun mit $p_0 v_0 = R \cdot T_0 = 29{,}26 \cdot 293$, $\sqrt{p_0 v_0} = 92{,}6$

$$t = \frac{2}{1{,}25 - 1} \cdot \frac{1 \cdot 10000}{0{,}6 \cdot 2{,}15 \cdot 0{,}785} \cdot \frac{1}{92{,}6} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{2{,}5}{}^{0{,}25} - 1 \right] \cdot 854 \cdot \left[\left(\frac{9}{p_i} \right)^{0{,}1} - 1 \right].$$

Man erhält für

$p_i =$	7	5	3	2 at abs.
	6	4	2	1 at Überdruck
$\left(\frac{9}{p_i}\right)^{0{,}1} =$	1,0255	1,0605	1,1162	1,1623
$t =$	21,8	51,7	99,4	138,8 sek.

b) Die Temperatur der Restluft falle nur wenig oder gar nicht, so daß man $m \cong 1$ setzen kann.

Für diese Annahme wird nach Gl. 4

$$t = \frac{2{,}303 \cdot 1 \cdot 10000}{0{,}6 \cdot 2{,}15 \cdot 0{,}785 \cdot 92{,}6} \cdot \log \frac{p_0}{p_i} = 246 \cdot \log \frac{p_0}{p_i}.$$

Man erhält für

$p_i =$	7	5	3	2
$\log \frac{p_0}{p_i} =$	0,1091	0,2553	0,4771	0,6532
$t =$	26,8	62,8	117,2	160,7 sek.

Die Entleerungszeiten sind also, wie auch Fig. 160 zeigt, bei gleichbleibender Temperatur ($m = 1$) nicht unbeträchtlich größer.

Praktisch ist zu bemerken, daß bei sinkender Temperatur die Entleerung nicht beendet ist, wenn der Druck den gewünschten Wert erreicht hat, weil bei geschlossenem Ventil der Druck wieder steigt, bis die Innentemperatur der Außentemperatur gleich geworden ist. In unserem Beispiel würde bei Entleerung auf 2 at nach a der Druck steigen im Verhältnis

$$\frac{273 + 20}{273 - 56} = 1{,}35,$$

also von 2 auf 2,7 at.

Will man also bei sinkender Temperatur 2 at als Enddruck erhalten, so muß man entweder zunächst etwas tiefer entleeren, oder nachträglich noch eine Zeitlang.

In Fig. 160 sind die Ergebnisse nach a und b graphisch aufgetragen, die Drücke als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen.

Beispiel 2. Wenn der Behälter unter Beispiel 1 eine undichte Stelle von $^1/_2$ qmm Querschnitt besitzt, wie lange dauert es, bis der Druck von 8 auf 7 at Überdruck gesunken ist?

In diesem Falle kann wegen der sehr langsamen Entleerung $m = 1$ gesetzt werden. Man erhält nach Gl. 4 mit $\mu = 0{,}6$

$$t = \frac{2{,}303 \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 1000}{0{,}6 \cdot 2{,}15 \cdot 0{,}5 \cdot 92{,}6} \cdot 0{,}6532 = 25200 \text{ sek.} = 7 \text{ Stunden}.$$

B. Niederdruckgebiet.

Im Niederdruckgebiet ist die Größe ψ in der Grundgleichung Gl. 1 oben nicht konstant, sondern eine ziemlich verwickelte Funktion des Druckverhältnisses p_i/p_a, nämlich

$$\psi = \sqrt{2 g \frac{k}{k-1} \cdot \left[\left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]} \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

Daher ist die Lösung völlig verschieden vom Hochdruckgebiet. Schreibt man Gl. 1 in der Form

$$dt = -\frac{1}{m}\frac{V}{\mu F}\cdot\frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}}\cdot\frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m}-\frac{3}{2}}}{\psi}\,d\left(\frac{p_i}{p_0}\right), \quad \ldots\ldots (7)$$

so erhält man durch Integration beider Seiten

$$t = -\frac{1}{m}\frac{V}{\mu F}\frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}}\cdot\int_{p_0}^{p_i}\frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m}-\frac{3}{2}}}{\psi}\,d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) \quad \ldots\ldots (8)$$

Hiermit ist die Aufgabe zwar grundsätzlich gelöst. Wegen der Form der Funktion ψ dürfte jedoch die Auswertung des Integrals in allgemeiner Form nicht möglich sein.

Es gibt zwei Wege, um den Wert des Integrals trotzdem zu bestimmen: entweder die graphische Ausrechnung oder die Anwendung einer einfachen Näherungsfunktion für ψ oder für den ganzen Ausdruck unter dem Integral.

Für beide Fälle ist es zweckmäßig, den letzteren Ausdruck auf solche Form zu bringen, daß statt p_i/p_0 das Verhältnis p_a/p_i wie in ψ auftritt. Es ist

$$\frac{p_i}{p_0} = \frac{p_i}{p_a}\cdot\frac{p_a}{p_0} = \left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{-1}\cdot\frac{p_a}{p_0}$$

und daher

$$d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{-2}\cdot\frac{p_a}{p_0}\cdot d\left(\frac{p_a}{p_i}\right).$$

Daher wird

$$\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m}-\frac{3}{2}}\cdot\frac{1}{\psi}\cdot d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{1}{\psi}\cdot\left(\frac{p_a}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m}-\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{-\frac{1}{2m}-\frac{1}{2}}\cdot d\left(\frac{p_a}{p_i}\right).$$

Hiermit wird Gl. 8

$$t = \frac{1}{m}\frac{V}{\mu F}\cdot\frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}}\cdot\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}}\int_{p_0}^{p_i}-\frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m}+\frac{1}{2}}\cdot\psi}\cdot d\left(\frac{p_a}{p_i}\right) \quad \ldots\ldots (9)$$

Graphische Lösung. Man trägt als Abszissen die Werte p_a/p_i, als Ordinaten die nach Gl. 6 dazu gehörigen Werte von ψ auf, Fig. 157. Das Niederdruckgebiet liegt zwischen $(p_a/p_i)_{kr}$ und $p_a/p_i = 1$, das Hochdruckgebiet zwischen $p_a/p_i = 0$ und dem kritischen Verhältnis. Im Niederdruckgebiet wird ψ durch eine Kurve (1) nach Fig. 157 dargestellt (vgl. auch Bd. I, Absch. 64). In die gleiche Figur werden als Ordinaten weiter die Werte $(p_a/p_i)^{\frac{1}{2m}+\frac{1}{2}}$ eingetragen. Für $m = 1$ werden diese Werte gleich p_a/p_i und ihre Darstellung eine Gerade (2) durch den Ursprung; für $m > 1$ ergibt sich eine etwas höher liegende flache Kurve, z. B. mit $m = 1{,}25$ eine Parabel mit dem Exponenten 0,9.

Das Produkt der Ordinaten der ψ-Kurve und der Geraden (bzw. Parabel) ist der Wert des Nenners unter dem Integralzeichen. Er wird durch Kurve (3) dargestellt. Die reziproken Werte der Ordinaten dieser Kurve ergeben end-

lich, als Ordinaten aufgetragen, die Kurve (4), durch die der Ausdruck unter dem Integralzeichen dargestellt wird. Das Integral selbst, zwischen beliebigen Grenzen p_0 und p_i, ist die Fläche unter dieser Kurve zwischen den Abszissen p_a/p_0 und p_a/p_i. Planimetriert man die Flächen von dem kritischen Verhältnis $(p_a p_i)_{kr}$ an bis zu beliebigen Werten dieses Verhältnisses und trägt die Flächen wieder als Ordinaten auf, so erhält man eine Kurve (5), deren

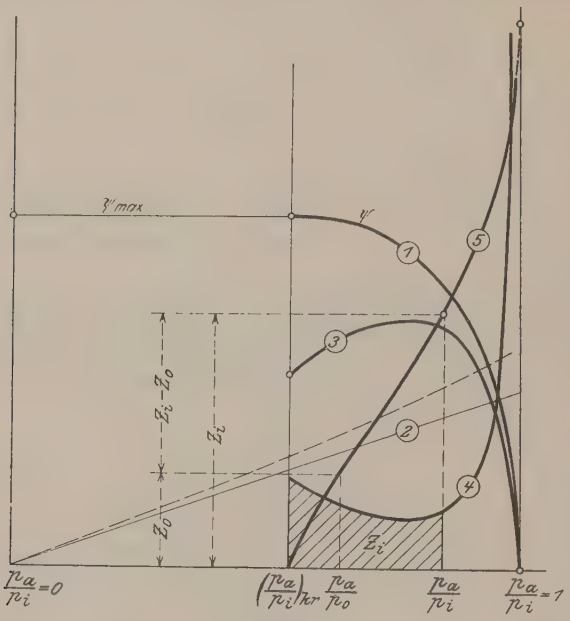


Fig. 157.

Ordinaten die Werte des bestimmten Integrals in Gl. 9 zwischen dem kritischen und einem beliebigen Wert von p_a/p_i sind. Hat man es nun mit einem Entleerungsvorgang im Niederdruckgebiet zwischen den Drücken p_0 und p_i, beim äußeren Druck p_a, zu tun, so ist der Wert des Integrals in Gl. 9 für diesen Fall die Strecke $z_i - z_0$ in Fig. 157, also die Ordinatendifferenz der Kurve (5) für die Abszissenwerte p_a/p_i und p_a/p_0.

Beginnt die Entleerung im Niederdruckgebiet mit dem kritischen Druck, wie immer, wenn der Anfang der Entleerung im Hochdruckgebiet gelegen ist, dann werden die Integralwerte durch die Ordinaten z_i der Kurve (5) selbst dargestellt.

Stellt man nun die Fig. 157 maßstäblich dar, so daß sich die Werte von z_i abgreifen oder ablesen lassen (oder stellt man die z_i-Werte tabellarisch zusammen), so kann man die Entleerungszeit für beliebige Druckunterschiede im Niederdruckgebiet berechnen aus der Gleichung

$$t = \frac{1}{m}\frac{V}{\mu F}\frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}}\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}}\cdot(z_i - z_0) \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

und für den Fall $m = 1$, wie bei feuchtem Dampf, durch

$$t = \frac{V}{\mu F}\frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}}(z_i - z_0) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

In Fig. 158 ist nun die Ermittlung der z_i-Kurve für zweiatomige Gase ($k = 1{,}4$) und für gesättigten Wasserdampf ($k = 1{,}135$) maßstäblich durchgeführt.

Für die Gase sind zwei Fälle unterschieden, nämlich $m = 1$, sehr langsame und daher isothermische Entleerung, wenn die Anfangstemperatur die atmosphärische ist, und $m = 1{,}25$ (vgl. Abschn. 66), der Fall ziemlich rascher Entleerung. Die z_i-Werte, daher auch die Zeiten, werden für $m = 1$ ungefähr um 4 bis 5 v. H. größer als für $m = 1{,}25$.

Für den Wasserdampf ist nur der Fall $m = 1$ durchgeführt, der von besonderer Bedeutung für die Ausströmung aus Dampfzylindern ist. Die Zeiten für Entlastung um gleiche Druckverhältnisse sind wenig verschieden von den entsprechenden Zeiten bei Gasen (mit $m = 1$)

Sowohl beim Dampf als bei Gasen sind die Zeiten annähernd proportional den Unterschieden der Druckverhältnisse am Anfang und Ende des Vorganges. Gleichen Druckverhältnisunterschieden

$$\frac{p_a}{p_i} - \frac{p_a}{p_0}$$

entsprechend annähernd gleiche Zeiten.

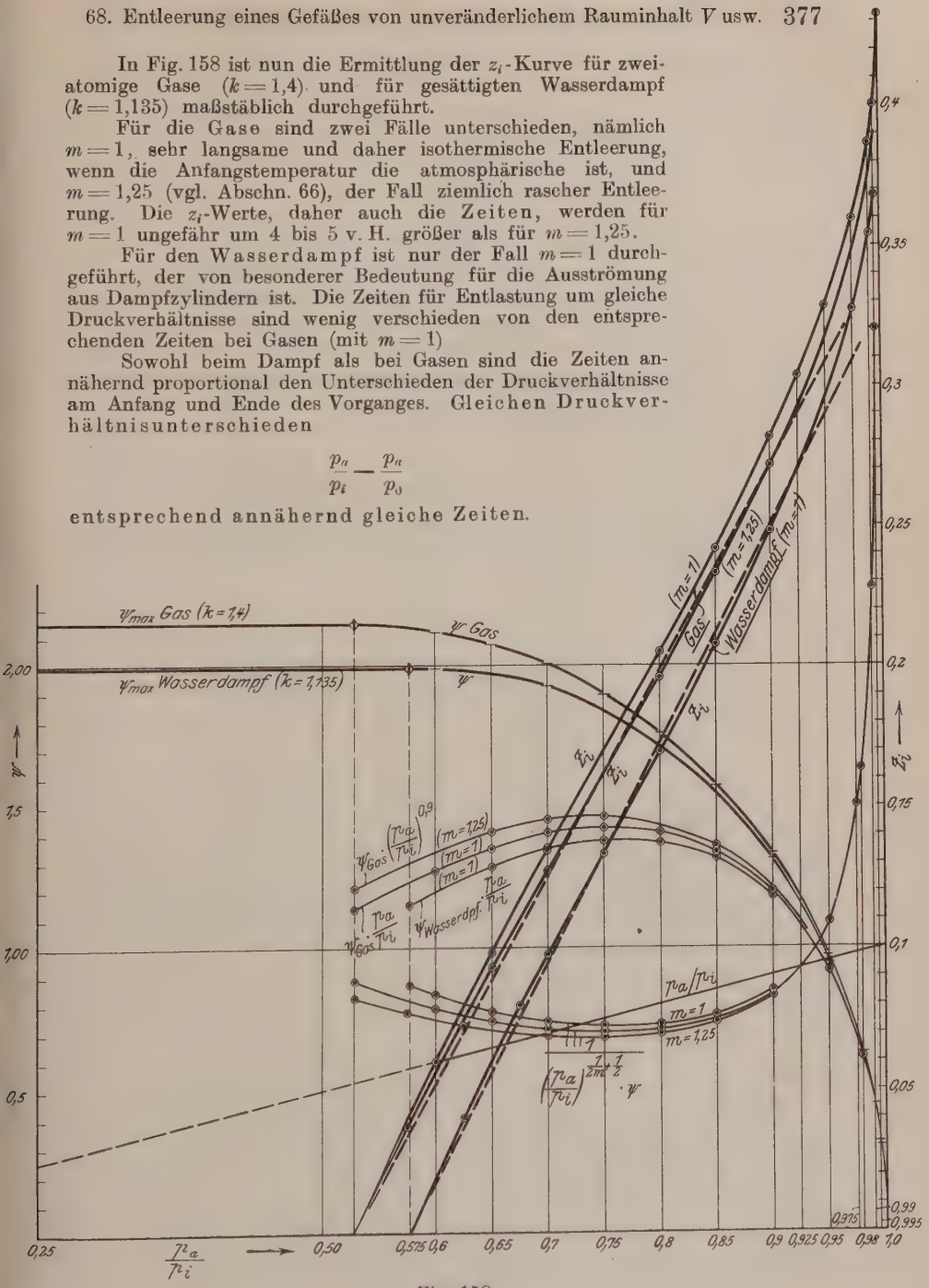


Fig. 158.

In der Zahlentafel sind die z_i-Werte für alle drei Fälle zusammengestellt.

$$\text{Werte von } z_i = \int_{p_{kr}}^{p_i} \frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m}+\frac{1}{2}} \cdot \psi} \, d\left(\frac{p_a}{p_i}\right)$$

p_a/p_i	Gase		Gesättigter Wasserdampf
	$m=1$	$m=1{,}25$	$m=1$
0,528	0	0	
0,550	0,019	0,0175	
0,575	0,040	0,0375	
0,577			0
0,600	0,060	0,056	0,0185
0,625	0,079	0,074	0,0400
0,650	0,098	0,093	0,0600
0,675	0,1168	0,110	0,0796
0,700	0,1345	0,1270	0,0976
0,725	0,1520	0,1430	0,1152
0,750	0,1696	0,1617	0,1330
0,775	0,1880	0,1788	0,1515
0,800	0,2050	0,1956	0,1693
0,825	0,2228	0,2138	0,1886
0,850	0,2416	0,2330	0,2075
0,875	0,2600	0,2515	0,2276
0,900	0,2810	0,2710	0,2480
0,925	0,3030	0,2925	0,2700
0,950	0,3280	0,3180	0,2955
0,975	0,3590	0,3490	0,3268
0,990	0,3865	0,3765	0,3540
0,995	0,4000	0,3900	0,3678
1,000	0,4320	0,4220	0,3998

Beispiel 4. Wie lange dauert es, bis in dem oben unter A behandelten Beispiel 1 (Luftbehälter von 1000 l Inhalt) der Überdruck im Behälter vom kritischen Wert bis auf 0,6, 0,3, 0,1, 0,05, 0,01 at gefallen ist? Äußerer Luftdruck 1,03 at abs; Anfangstemperatur 20°.

$$F = 0{,}785 \text{ qcm}, \quad \mu = 0{,}6; \quad m = 1{,}25.$$

Mit $p_a = 1{,}03$ und dem kritischen Druckverhältnis 0,528 wird $p_0 = 1{,}03/0{,}528 = 1{,}95$ at abs. Ferner

$p_i = 1{,}63$	1,33	1,13	1,08	1,04
$p_a/p_i = 0{,}632$	0,775	0,912	0,954	0,990
$z_i = 0{,}079$	0,1788	0,281	0,322	0,3765.

Ferner wird in Gl. 10 $(p_0/p_a)^{0,1} = 1{,}89^{0,1} = 1{,}066$, und $\sqrt{p_0 v_0} = \sqrt{RT_0} = 92{,}6$.
Hiermit ergibt Gleichung 10 mit $z_0 = 0$

$$t = \frac{1}{1{,}25} \cdot \frac{1 \cdot 10000}{0{,}6 \cdot 0{,}785 \cdot 92{,}6} \cdot 1{,}066 \cdot z_i = 195{,}6 \cdot z_i,$$

also bzw.

$$t = 15{,}48 \qquad 35 \qquad 55{,}1 \qquad 63{,}2 \qquad 73{,}8 \text{ sek.}$$

In Fig. 159 sind diese Werte aufgetragen.

Zur analytischen Lösung. Wie oben bemerkt, dürfte die allgemeine Lösung des Integrals in Gl. 8 wegen der verwickelten Form von 4 nicht möglich sein. Nun wurden in Bd. I, Abschn. 64 die Näherungsformeln für die

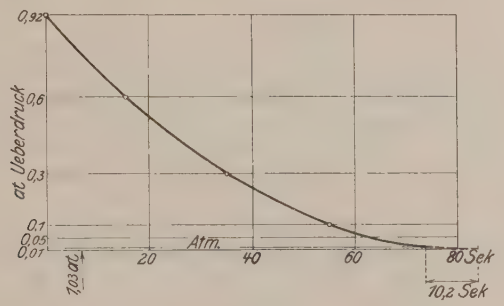


Fig. 159.

Ausströmgeschwindigkeit w und Ausflußmenge G_{sek} entwickelt, die, ohne gebrochene Exponenten zu erhalten, mit großer Genauigkeit für Gase wie für Dämpfe im ganzen Niederdruckgebiet gelten, also bis zum kritischen Druck. Darnach ist

$$\psi = \frac{\frac{p_a}{p_i}}{1-\alpha\left(1-\frac{p_a}{p_i}\right)} \cdot \sqrt{2g\left(1-\frac{p_a}{p_i}\right)\frac{2-\alpha\left(1-\frac{p_a}{p_i}\right)}{1+\frac{p_a}{p_i}}} \quad \ldots \quad (12)$$

mit $\alpha = 0{,}1493$ für Sattdampf $(k = 1{,}135)$,

$\alpha = 0{,}353$ für Gase $(k = 1{,}4)$.

Mit Hilfe dieses Wertes dürfte die allgemeine Integration von Gl. 9 wohl möglich sein, mindestens für den Fall $m = 1$. Da jedoch die Ausdrücke sehr umständlich werden, so wird hier darauf verzichtet, weil die vorangehende Lösung viel bequemer zum Ziele führt.

Für **sehr kleine Druckunterschiede** gilt nach Bd. I, Abschn. 61

$$G_{sek} = \mu \cdot f \cdot \sqrt{2g\frac{p_i - p_a}{v_i}} = \mu \cdot f \cdot \sqrt{\frac{p_i}{v_i}}\sqrt{2g \cdot \frac{p_i - p_a}{p_i}}, \quad \ldots \quad (13)$$

also

$$\psi = \sqrt{2g \cdot \left(1-\frac{p_a}{p_i}\right)} \quad \ldots \quad (14)$$

Dafür wird nun Gl. 9, wenn man $m = 1$ setzt,

$$t = \frac{V}{\mu \cdot F}\frac{1}{\sqrt{2g p_0 v_0}}\int_{p_0}^{p_i} \frac{1}{\frac{p_a}{p_i}\sqrt{1-\frac{p_a}{p_i}}}\, d\left(\frac{p_a}{p_i}\right) \quad \ldots \quad (15)$$

Daher ist mit

$$\int \frac{1}{\frac{p_a}{p_i}\sqrt{1-\frac{p_a}{p_i}}} = \ln \frac{1-\sqrt{1-\frac{p_a}{p_i}}}{1+\sqrt{1-\frac{p_a}{p_i}}} + \text{konst.}$$

$$t = \frac{2{,}303\,V}{\mu F \sqrt{2\,g\,p_0\,v_0}} \cdot \log \left[\frac{1-\sqrt{1-\frac{p_a}{p_i}}}{1-\sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}}} \cdot \frac{1+\sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}}}{1+\sqrt{1-\frac{p_a}{p_i}}} \right] \quad \ldots \quad (16)$$

und für vollständigen Druckausgleich, also $p_i = p_a$

$$t = \frac{2{,}303\,V}{\mu F \cdot \sqrt{2\,g\,p_0\,v_0}} \cdot \log \frac{1+\sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}}}{1-\sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17)$$

mit Geltung von $p_0/p_a = 1$ bis höchstens $p_0/p_a = 1{,}05$ oder $p_a/p_0 = 0{,}95$.

Da für diese kleinen Werte von $1 - p_a/p_0$ mit guter Annäherung gesetzt werden kann

$$\ln \frac{1+\sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}}}{1-\sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}}} = 2\sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}},$$

so erhält man für Gl. 17 auch

$$t = \frac{2\,V}{\mu F \sqrt{2\,g\,p_0\,v_0}} \cdot \sqrt{1-\frac{p_a}{p_0}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17a).$$

Beispiel 5. Die Zeit zu berechnen, die zum vollständigen Druckausgleich eines Luftbehälters von 1000 l Inhalt mit Luft von 0,01 at Überdruck und 20° nötig ist, wenn die Ausströmöffnung 0,785 qcm Querschnitt (10 mm Durchm.) mit $\mu = 0{,}6$ besitzt. Außendruck 1,03 at.

Man erhält nach Gl. 17a (vgl. auch Beisp. 4)

$$t = \frac{2 \cdot 1 \cdot 10\,000}{0{,}6 \cdot 0{,}785 \cdot 4{,}43 \cdot 92{,}6} \cdot \sqrt{\frac{0{,}01}{1{,}03}}$$

$$= 10{,}2 \text{ sek}.$$

C. Gesamte Entleerungszeit

vom Beginn der Ausströmung im Hochdruckgebiet bis zu ihrem Ende im Niederdruckgebiet.

Der Anfangsdruck p_0 im Gefäß sei größer als der zum Außendruck p_a gehörige kritische Druck p_{kr} und die Ausströmung werde fortgesetzt, bis der Druck p_i im Gefäß den Außendruck nahezu oder vollständig erreicht hat. Man hat in diesem Falle die Ausströmungszeit t_{kr}' bis zur Erreichung des kritischen Druckes nach A, Gl. 3a, und die Zeit t_{kr}'' von da an bis zum Ende nach B, Gl. 10, zu berechnen. Die gesamte Ausströmzeit ist dann

$$t = t_{kr}' + t_{kr}'',$$

also

$$t = \frac{2}{m-1} \cdot \frac{V}{\mu_1 \psi_{max} F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_{i_{kr}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right]$$

$$+ \frac{1}{m} \frac{V}{\mu_2 F} \frac{1}{\sqrt{p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}}} \cdot \left(\frac{p_{i_{kr}}}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \cdot z_i .$$

Hierin ist $p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}$ das Produkt von Druck und spez. Volumen im Gefäß in dem Augenblick, wo der Innendruck den kritischen Druck erreicht. Dafür gilt

$$p_0 v_0^m = p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}^m ,$$

also

$$p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}} = p_0 v_0 \cdot \left(\frac{p_{i_{kr}}}{p_0} \right)^{1 - \frac{1}{m}}$$

oder

$$\sqrt{p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}} = \sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_{i_{kr}}}{p_0} \right)^{\frac{m-1}{2m}} .$$

Daher wird der im zweiten Glied stehende Wert

$$\frac{1}{\sqrt{p_{i_{kr}} \cdot v_{i_{kr}}}} \cdot \left(\frac{p_{i_{kr}}}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} = \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left(\frac{p_a}{p_{i_{kr}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} .$$

Man erhält hiermit für die Gesamtzeit

$$t = \frac{V}{F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left\{ \frac{2}{m-1} \frac{1}{\mu_1 \psi_{max}} \left[\left(\frac{p_0}{p_{i_{kr}}} \right)^{\frac{m-1}{2m}} - 1 \right] \right.$$

$$\left. + \frac{1}{m \mu_2} \cdot \left(\frac{p_0}{p_a} \right)^{\frac{m-1}{2m}} \cdot z_i \right\} \quad \ldots\ldots\ldots (22)$$

Die Ausflußkoeffizienten μ sind hier im Hochdruck- und Niederdruckgebiet mit ihren im allgemeinen verschiedenen Mittelwerten μ_1 und μ_2 eingeführt. Man kann jedoch auch mit einem Gesamtmittelwert μ rechnen.

In dem besonderen Fall $m = 1$ ist die Zeit t_{kr}' im Hochdruckgebiet nach Gl. 5 einzuführen und man erhält für die Gesamtzeit den Ausdruck

$$t = \frac{F}{V} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left[\frac{2{,}303}{\mu_1 \psi_{max}} \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}} + \frac{1}{\mu_2} z_i \right] \quad \ldots\ldots (23)$$

Beispiel 7. Die Zeiten zu berechnen, die in dem Falle des Beispiels 1 unter A verfließen, bis der Anfangsdruck von 8 at Überdruck auf 0,6, 0,3, 0,1, 0,05, 0,01 und 0 at Überdruck gesunken ist. Außendruck p_a 1,0 at abs. ($\mu_1 = 0{,}6$, $\mu_2 = 0{,}8$). Man erhält mit $V = 1$ cbm, $F = 0{,}785/10000$ qm, $\sqrt{p_0 v_0} = 92{,}6$, $m = 1{,}25$, $\psi_{max} = 2{,}15$, $(m-1)/2m = 0{,}1$, $p_{i_{kr}} = 1/0{,}528 = 1{,}89$, $p_a/p_{i_{kr}} = 0{,}528$

$$t = \frac{1 \cdot 10000}{0{,}786 \cdot 92{,}6} \cdot \left\{ \frac{2}{0{,}25} \cdot \frac{1}{0{,}6 \cdot 2{,}15} \cdot \left[\left(\frac{9}{1{,}89} \right)^{0{,}1} - 1 \right] + \frac{1}{1{,}25 \cdot 0{,}8} \cdot 9^{0{,}1} \cdot z_i \right\}$$

$$= 137{,}5 \cdot [1{,}047 + 1{,}25\, z_i] = 144 + 172\, z_i .$$

Hierin bedeuten 144 sek. die Zeit, bis der kritische Druck 1,89 at abs. erreicht ist, und $172\,z_i$ die Zeiten von da an bis zur Erreichung der beliebigen Drücke p_i im Niederdruckgebiet. Zu den Überdrücken

$$0{,}6 \quad 0{,}3 \quad 0{,}1 \quad 0{,}05 \quad 0{,}01 \quad 0$$

gehören die absoluten Drücke

$$p_i = 1{,}6 \quad 1{,}3 \quad 1{,}1 \quad 1{,}05 \quad 1{,}01 \quad 1{,}0$$

und die Druckverhältnisse

$$p_a/p_i = 0{,}625 \quad 0{,}769 \quad 0{,}909 \quad 0{,}952 \quad 0{,}990 \quad 1$$

und nach der Zahlentafel für z_i die Werte

$$z_i = 0{,}074 \quad 0{,}1747 \quad 0{,}2787 \quad 0{,}3205 \quad 0{,}3765 \quad 0{,}4220.$$

Somit ist

$172\,z_i =$	**12,7**	**30**	**48**	**55,1**	**64,8**	**72,6**
$t =$	**156,7**	**174**	**192**	**199,1**	**208,8**	**216 sek.**

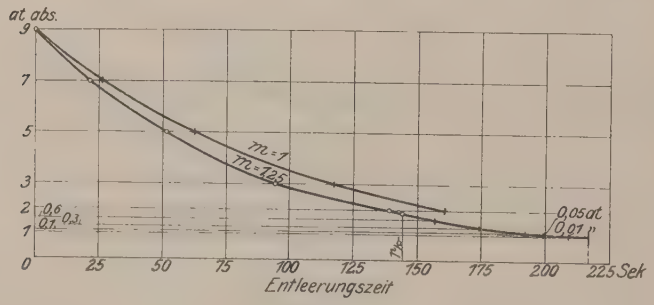


Fig. 160.

Diese Werte sind in Fig. 160 eingetragen. Sie bilden die Fortsetzung der auf S. 374 berechneten Kurve in das Niederdruckgebiet.

69. Entleerung eines Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt V durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt f.

Der Querschnitt der Ausflußöffnung, Fig. 161, ändere sich mit der Zeit nach einem beliebigen Gesetz, das man sich am besten graphisch, Fig. 162 „Eröffnungskurve", oder analytisch gegeben denken kann. Der Fall, daß die Mündung allmählich öffnet und dann allmählich wieder schließt, soll inbegriffen sein.

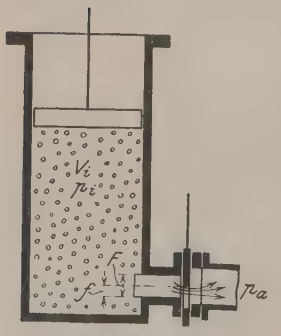


Fig. 161.

Es kommt vor, daß eine Mündung eine Zeitlang ganz offen bleibt, um dann allmählich zu schließen, Fig. 162 obere geradlinige Begrenzung der Eröffnungskurve. Dieser Fall tritt z. B. auf bei Schiebern oder Ventilen mit Überhub.

Die Grundgleichung für das Element der Entleerungszeit dt lautet nicht anders als bei dem Gefäß mit konstanter Öffnungsweite F. Nur ist an Stelle von F die augenblickliche Eröffnung f zu setzen. Man erhält somit wie in Abschn. 68, Gl. 1 oder 7

$$f\,dt = -\frac{1}{m}\frac{V}{\mu}\cdot\frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}}\cdot\frac{\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2m}-\frac{3}{2}}}{\psi}\cdot d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Integriert man auf beiden Seiten, so wird wie in Abschn. 68

$$\int_{t_1}^{t_2}\frac{f}{F}\cdot dt = -\frac{1}{m}\frac{V}{\mu F\sqrt{p_0 v_0}}\cdot\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}}\cdot\int_{p_0}^{p_i}\frac{1}{\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{1}{2m}+\frac{1}{2}}\cdot\psi}\cdot d\left(\frac{p_a}{p_i}\right) \quad . \quad . \quad (2)$$

Mit $\psi = \text{konst.} = \psi'_{max}$ gilt diese Beziehung im Hochdruckgebiet, mit ψ als Funktion von p_a/p_i nach Gl. 6, Abschn. 66 im Niederdruckgebiet. Auf der rechten Seite unterscheidet sich Gl. 3 gar nicht von der Gleichung für

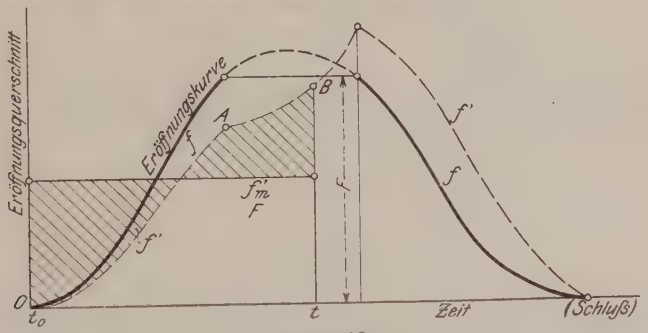


Fig. 162.

die Entleerungszeit bei konstanter Öffnungsweite F, Gl. 9, Abschn. 68, und diese Seite kann daher genau nach den dort angegebenen Methoden bestimmt werden, sowohl im Hochdruck- als auch im Niederdruckgebiet.

Für die linke Seite läßt sich ein bequemerer Ausdruck finden. Denkt man sich als Ordinaten des Eröffnungsdiagramms, Fig. 162, nicht f, sondern die verhältnismäßigen Eröffnungen f/F, so ist $\int_{t_1}^{t_2}(f/F)\,dt$ die Fläche unter der Eröffnungskurve zwischen den Abszissen t_1 und t_2. (Meist wird es sich um $t_1 = 0$ handeln.) Stellt man diese Fläche als ein Rechteck über $t_2 - t_1$ (bzw. t) dar, Fig. 163, und bezeichnet seine Höhe mit f_m/F (mittlere Eröffnungsweite während der Zeit t), so gilt

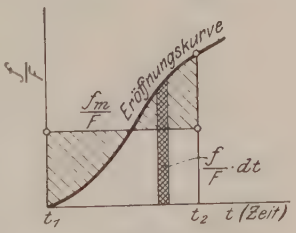


Fig. 163.

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t_2 - t_1) = \frac{1}{m}\frac{V}{\mu F\sqrt{p_0 v_0}}\cdot\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}}\cdot(z_i - z_0), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wenn $z_i - z_0$ die Werte des bestimmten Integrals in Gl. 3 rechts bezeichnet. Die Werte z_i sind in Abschn. 68, Zahlentafel für alle Werte p_a/p_i im Niederdruckgebiet enthalten.

Verläuft der Druckausgleich ganz im Hochdruckgebiet, so gilt

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t_2-t_1)=\frac{2}{m-1}\cdot\frac{V}{\mu\,\psi_{max}\cdot F}\,\frac{1}{\sqrt{p_0\,v_0}}\cdot\left[\left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{\frac{m-1}{2m}}-1\right] \quad . \; . \; . \; (4)$$

Ist nun die Zeit t_2-t_1 gegeben und somit auch f_m/F aus dem Eröffnungsdiagramm bekannt, so kann p_0/p_i aus Gl. 4 errechnet werden. Liegt der zugehörige Wert p_i noch im Hochdruckgebiet, so hat er Geltung; liegt er jedoch schon im Niederdruckgebiet, so ist er unrichtig.

In diesem Fall muß zunächst die Zeit bestimmt werden, nach welcher der Innendruck gerade den kritischen Wert erreicht. Zu diesem Zweck, wie überhaupt zur Bestimmung der Zeit für einen vorgeschriebenen Druckabfall ist es nötig, im Eröffnungsdiagramm die Kurve der Werte $(f_m/F)\cdot(t_2-t_1)$ zu zeichnen. Berechnet man dann für $p_0/p_{i_{kr}}$ den Wert der rechten Seite von Gl. 4, so kann man aus dem Eröffnungsdiagramm die dazugehörige Zeit entnehmen; ebenso für ein beliebiges Druckverhältnis p_0/p_i. An Stelle von Gl. 4 tritt für $m=1$ die Gleichung

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t_2-t_1)=\frac{2{,}303\,V}{\mu\cdot\psi_{max}\cdot F}\,\frac{1}{\sqrt{p_0\,v_0}}\cdot\log\frac{p_0}{p_i} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (5)$$

analog der Gl. 4, Abschn. 68.

Im **Niederdruckgebiet** hat man gemäß Gl. 10, Abschn. 68,

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t_2-t_1)=\frac{1}{m}\,\frac{V}{\mu\,F}\,\frac{1}{\sqrt{p_0\,v_0}}\left(\frac{p_0}{p_a}\right)^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}}\cdot(z_i-z_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; (6)$$

und für $m=1$

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t_2-t_1)=\frac{V}{\mu\,F}\,\frac{1}{\sqrt{p_0\,v_0}}\,(z_i-z_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (7)$$

Beginnt die Ausströmung im Hochdruckgebiet und endigt sie im Niederdruckgebiet, so kann man die Zeit für die Entleerung bis zum kritischen Druck nach Gl. 4 mit $p_i=p_{i_{kr}}$ und alsdann die Zeit von da an bis zum Druck p_i bzw. p_a im Niederdruckgebiet nach Gl. 6 bzw. 7 bestimmen. Dabei ist zu beachten, daß $p_0\,v_0$ im Niederdruckgebiet sich auf den Zustand beim kritischen Druck bezieht.

Man kann aber auch wie unter C, Abschn. 68, Gl. 22 rechnen und erhält

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t_2-t_1)$$

$$=\frac{V}{F}\cdot\frac{1}{\sqrt{p_0\,v_0}}\left\{\frac{2}{m-1}\,\frac{1}{\mu_1\,\psi_{max}}\cdot\left[\left(\frac{p_0}{p_{i_{kr}}}\right)^{\frac{m-1}{2m}}-1\right]+\frac{1}{m\,\mu_2}\cdot\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{\frac{m-1}{2m}}\cdot z_i\right\} \quad . \; (8)$$

und für $m=1$

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t_2-t_1)=\frac{V}{F}\,\frac{1}{\sqrt{p_0\,v_0}}\cdot\left(\frac{2{,}303}{\mu_1\,\psi_{max}}\log\frac{p_0}{p_{i_{kr}}}+\frac{1}{\mu_2}\,z_i\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; (9)$$

Diese Gleichungen gelten aber nur für Drücke p_i, die schon im Niederdruckgebiet liegen. Für Drücke im Hochdruckgebiet hätte man das zweite Glied in der eckigen Klammer wegzulassen, wodurch man wieder auf die Gl. 4 und 5 gelangt.

1. Beispiel. Mit welcher mittleren Dampfgeschwindigkeit u gemäß der üblichen Formel für Steuerungsquerschnitte von Dampfmaschinen

$$u=\frac{O\,c_m}{F}$$

sind die Auslaßschlitze der Gleichstrom-Dampfmaschinen mit Kondensation zu berechnen, wenn verlangt wird, daß am Hubende der Druck im

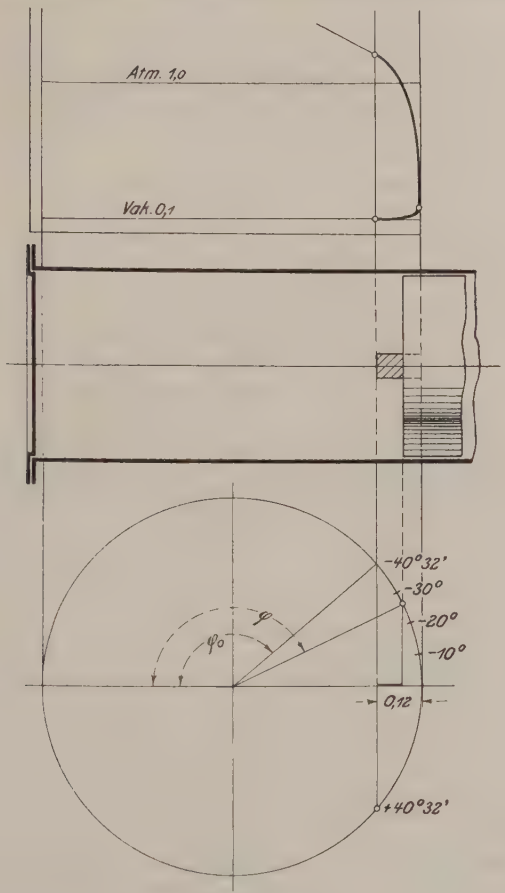


Fig. 164.

Zylinder bis auf den dem Kondensatordruck von 0,1 at entsprechenden kritischen Druck gefallen ist?

Beginn und Ende der Ausströmung liege 12 v. H. vom Hubende entfernt. Anordnung der Schlitze nach Fig. 164.

Wir machen von Gl. 5 Gebrauch.

$$\frac{f_m}{F}\cdot(t-t_0)=\frac{2{,}303\,V}{\mu\,\psi_{max}\,F}\,\frac{1}{\sqrt{p_0\,v_0}}\cdot\log\frac{p_0}{p_i}.$$

Sind φ und φ_0 die zu den Zeiten t und t_0 gehörigen Kurbelwinkel und n die minutliche Umdrehungszahl der Maschine, so gilt, da zur Zurücklegung von 1^0 Kurbelwinkel die Zeit nötig ist

$$\frac{60}{360\cdot n}=\frac{1}{6n}\,\text{sek},$$

$$t-t_0=\frac{\varphi-\varphi_0}{6n}.$$

Ferner ist das Dampfvolumen am Beginn der Ausströmung, wenn mit O die Kolbenfläche, mit H der Kolbenhub, mit s_3 der Vorausströmweg bezeichnet wird

$$V = (1 + s_0 - s_3)\, O \cdot H.$$

Nun wird

$$\frac{f_m}{F} \cdot \frac{\varphi - \varphi_0}{6\,n} = \frac{2{,}303 \cdot (1 + s_0 - s_3) \cdot O \cdot H}{\mu\, \psi_{max}\, F \sqrt{p_0\, v_0}} \log \frac{p_0}{p_i}$$

oder

$$\frac{O\,H\,n}{30\,F} = \frac{f_m}{F} \cdot \frac{(\varphi - \varphi_0) \cdot \mu \sqrt{p_0\, v_0} \cdot \psi_{max}}{30 \cdot 6 \cdot 2{,}303\,(1 + s_0 - s_3) \cdot \log \dfrac{p_0}{p_i}} \quad \ldots\ldots (10)$$

Nun ist die mittlere Kolbengeschwindigkeit

$$c_m = \frac{H n}{30},$$

also

$$\frac{O\,H\,n}{30\,F} = \frac{O\,c_m}{F} = u.$$

Ferner ist für Sattdampf $\psi_{max} = 2$. Der Wert von $\sqrt{p_0\, v_0}$ folgt aus dem Dampfzustand am Beginn der Ausströmung. Für trocknen Dampf ist das Produkt $p_0\, v_{0_s}$ wenig veränderlich mit dem Druck. Setzt man, wie es der normalen Expansion entspricht, ca. $p_0 = 1{,}2$ at abs., so wird nach den Tabellen

$$\sqrt{p_0\, v_{0_s}} = \sqrt{1{,}2 \cdot 10\,000 \cdot 1{,}451} = 132.$$

Ist x_0 der Dampfgehalt des feuchten Dampfes zu Beginn der Ausströmung, so ist

$$\sqrt{p_0\, v_0} = 132 \sqrt{x_0}.$$

Nun wird aus Gl. 10

$$u = \frac{132 \cdot 2 \cdot \mu \cdot \sqrt{x_0}}{180 \cdot 2{,}303\,(1 + s_0 - s_3)} \frac{f_m}{F} \frac{\varphi - \varphi_0}{\log p_0/p_i}$$

oder

$$\boldsymbol{u = 0{,}638 \dfrac{f_m}{F} \dfrac{\varphi - \varphi_0}{\log p_0/p_i} \dfrac{\mu \sqrt{x_0}}{1 + s_0 - s_3}} \quad \ldots\ldots (11)$$

[1] Diese Gleichung hat nicht nur für die Ausströmung bei der Gleichstromdampfmaschine, sondern für jede Dampfmaschine Geltung, sofern die Änderung des gesamten Innenvolumens während des Ausströmvorgangs nicht bedeutend ist; bei gewöhnlichen Dampfmaschinen ist also Gl. 11 auf die Vorausströmung (Beginn der Ausströmung bis Ende des Kolbenhingangs) beschränkt.

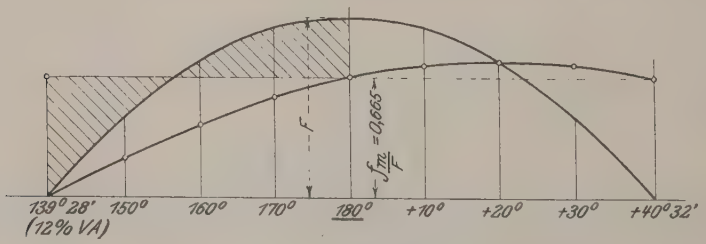


Fig. 165.

Es handelt sich nun in Gl. 11 noch um die Bestimmung des mittleren verhältnismäßigen Austrittsquerschnitts f_m/F während der Vorausströmung. Bei der Gleichstrommaschine ist der freie Auslaßquerschnitt in irgendeiner Stellung proportional dem Wert $r\ (\cos\varphi_0 - \cos\varphi)$, der Projektion des vom Beginn der Ausströmung an zurückgelegten Bogens auf die Schubrichtung[1]). Man hat daher nur die Werte $\cos\varphi_0 - \cos\varphi$ als Ordinaten zu den Winkeln φ_0 bis φ als Abszissen aufzutragen, um die Eröffnungskurve zu erhalten, Fig. 165. Aus dieser folgt durch Planimetrieren die mittlere Eröffnungsweite von Anfang bis Totlage bei 12 v. H. Vorausströmung, also $s_3 = 0{,}12$, zu

$$f_m/F = 0{,}665\,.$$

Mit $p_a = 0{,}1$ at ist $p_{i_{kr}} = 1{,}73 \cdot 0{,}1 = 0{,}173$, daher $\log p_0/p_{i_{kr}} = 0{,}8411$ mit $p_0 = 1{,}2$.

Der Dampfgehalt x_0 zu Beginn der Ausströmung bewegt sich je nach der Überhitzung und Frischdampfspannung etwa in den Grenzen 0,7 und 1. Wir werden als Mittelwert $x_0 = 0{,}85$ setzen. Der schädliche Raum betrage 2,5 v. H., also $s_0 = 0{,}025$. Der Ausflußkoeffizient μ dürfte nach sonstigen Erfahrungen kaum den Wert 0,7 überschreiten. Hiermit ergibt Gl. 11

$$u = \frac{0{,}638 \cdot 0{,}665 \cdot 40{,}53 \cdot 0{,}7 \cdot 0{,}92}{0{,}905 \cdot 0{,}8411} = \underline{14{,}8}\ \text{m/sek}.$$

Bei den gewöhnlichen Dampfmaschinen wird $u = 20$ bis 30 m/sek. gesetzt, also der Auslaßquerschnitt nur etwa $^2/_3$ bis $^1/_2$ so groß ausgeführt.

Mit $u = 14{,}8$ wird nun z. B. für eine Gleichstromdampfmaschine von 400 mm Zylinderdurchmesser, 600 mm Hub und 150 Umdr. mit $c_m = 0{,}6 \cdot 150/30 = 3$ m/sek., $O = 1257$ qcm

$$F = 1257 \cdot 3/14{,}8 = 254\ \text{qcm}.$$

Bei 12 v. H. Vorausströmung wird die Schlitzlänge $0{,}12 \cdot 600 = 72$ mm, also die Ringfläche, auf der die Schlitze liegen, $7{,}2 \cdot \pi \cdot 40 = 905$ qcm. Die Schlitze selbst beanspruchen von dieser Fläche $254/905 = 0{,}28$ Bruchteile.

2. Beispiel. Wie weit sind die Auslaßschlitze der Gleichstromdampfmaschine auszuführen, wenn die Bedingung gestellt wird, daß der Druck im Dampfzylinder nach Abschluß der Schlitze gleich dem Kondensatordruck von 0,1 at sein soll?

Da der Druck im Zylinder aus dem Hochdruckgebiet über den kritischen Druck ins Niederdruckgebiet fällt, so ist Gl. 9 anzuwenden. Setzt man zur Vereinfachung und mangels genauerer Kenntnis $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, so erhält man auf dem gleichen Wege wie im 1. Beispiel eine der Gl. 11 analoge Gleichung aus Gl. 9. An Stelle von $\frac{2{,}303}{\psi_{max}} \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}}$ tritt nur, wie Gl. 9 zeigt, der Ausdruck

$$\frac{2{,}303}{\psi_{max}} \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}} \cdot z_i\,,$$

worin z_i aus der Zahlentafel Abschn. 68 gemäß dem Verhältnis p_a/p_i anzunehmen ist. Da in unserem Fall am Ende $p_a/p_i = 1$ wird, so ist $z_i = 0{,}4$. Somit wird nun, wenn in Gl. 10 der eine Ausdruck durch den andern ersetzt wird,

$$u = \frac{f_m}{F} \frac{(\varphi - \varphi_0)\,\mu \sqrt{p_0\, v_0}}{30 \cdot 6 \cdot (1 + s_0 - s_3) \cdot \left(\frac{2{,}303}{\psi_{max}} \cdot \log \frac{p_0}{p_{i_{kr}}} + z_i \right)}$$

[1]) Die Abweichung infolge der endlichen Schubstangenlänge wird hier vernachlässigt, um mittlere Verhältnisse für beide Zylinderseiten zu erhalten.

und mit

$$\sqrt{p_0 v_0} = 132 \sqrt{x_0}$$
$$\psi_{max} = 2$$

$$u = 0{,}734 \frac{f_m}{F} \frac{(\varphi - \varphi_0) \cdot \mu \sqrt{x_0}}{1 + s_0 - s_3} \cdot \frac{1}{1{,}151 \log (p_0/p_{i_{kr}}) + z_i} \quad . \quad (12)$$

In unserem Falle wird nun für $s_3 = 0{,}12$

$$\varphi - \varphi_0 = 2 \cdot 40{,}53^0 = 81{,}06^0,$$

aus dem Eröffnungsdiagramm, Fig. 165

$$\frac{f_m}{F} = 0{,}665,$$

ferner wie in Beispiel 1

$$\log p_0/p_{i_{kr}} = 0{,}8411.$$

Mit $z_i = 0{,}4$ und dem etwas kleineren Wert $\mu = 0{,}6$, weil der Druckausgleich zum Teil im Niederdruckgebiet verläuft, wird

$$u = \frac{0{,}734 \cdot 0{,}665 \cdot 81{,}06 \cdot 0{,}6 \cdot 0{,}92}{0{,}905 \cdot (1{,}151 \cdot 0{,}8411 + 0{,}4)} = \underline{17{,}8} \text{ m/sek.}$$

Die Schlitze können hiernach etwas enger sein als nach Beispiel 1. Bemißt man die Schlitze trotzdem nach Beispiel 1, so fällt der Druck schon vor Abschluß der Schlitze auf den Kondensatordruck.

Ob und wie weit die angenommenen Werte von μ den Verhältnissen bei Gleichstrommaschinen entsprechen, kann nur durch unmittelbare Versuche an solchen Maschinen entschieden werden. In den gewöhnlichen Flach-, Kolben-, Drehschieber- und Ventilsteuerungen pflegen die Werte von μ wesentlich kleiner zu sein. Der größte vom Verfasser an einer Dörfelschen Maschine berechnete Wert ist $\mu = 0{,}66$, andere Maschinen zeigten Werte zwischen 0,4 und 0,5. Die obigen Schlitzquerschnitte werden zweckmäßig als die mindestens erforderlichen angesehen.

3. Beispiel. Der Auslaß der Zweitakt-Gasmaschinen und -Ölmaschinen wird nach Fig. 164 ebenfalls durch den Kolben und Schlitze im Zylinder gesteuert. Es frägt sich, wie weit unter normalen Verhältnissen die Schlitze zu bemessen sind, wenn z. B. verlangt wird, daß der Druck im Zylinder schon 30^0 vor Hubende bis auf den Gegendruck gefallen ist. Die Eröffnung und der Schluß der Schlitze sollen 15 v. H. vor Hubende erfolgen. Enddruck der Expansion 2,5 at Überdruck.

Hier ist Gl. 8 zu benutzen und es kann angenommen werden, daß die Gasrückstände im Zylinder nach $p \cdot v^m = \text{konst.}$ mit etwa $m = 1{,}25$ expandieren. Mit $(m-1)/2\, m = 0{,}1$, mit $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ wird dann die Grundgleichung

$$\frac{f_m}{F} \cdot (t - t_0) = \frac{V}{\mu F} \frac{1}{\sqrt{p_0 v_0}} \cdot \left\{ \frac{2}{0{,}25} \frac{1}{\psi_{max}} \cdot \left[\left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{0{,}1}_{kr} - 1 \right] + \frac{1}{1{,}25} \left(\frac{p_a}{p_i} \right)^{0{,}1} \cdot z_i \right\}$$

Ist nun s_0 der Verdichtungsraum in Bruchteilen des Hubraums, s_3 der verhältnismäßige Vorausströmungsweg, so wird mit H als Kolbenhub, O als Kolbenfläche

$$V = (1 + s_0 - s_3)\, O H.$$

Wie in Beisp. 1 setzen wir

$$\frac{O H n}{30 F} = \frac{O c_m}{F} = u$$

und

$$t - t_0 = \frac{\varphi - \varphi_0}{6 n}.$$

Dann wird

$$\frac{V}{F(t-t_0)} = \frac{6(1+s_0-s_3)\,O\,H\cdot n}{(\varphi-\varphi_0)F} = \frac{180(1+s_0-s_3)}{\varphi-\varphi_0}\,u\,.$$

Mit diesem Wert geht die Grundgleichung über in

$$\frac{f_m}{F}(\varphi-\varphi_0) = \frac{180(1+s_0-s_3)}{\mu\sqrt{p_0 v_0}}\,u\left\{\frac{8}{\psi_{max}}\cdot\left[\left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{0,1}_{kr}-1\right]+0{,}8\cdot\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1}\cdot z_i\right\} \quad (13)$$

Für ψ_{max} ist, da es sich um Feuergase von etwa 900° mit $k \simeq 1{,}3$ handelt, ungefähr 2,1 zu setzen, wie für Heißdampf. Ferner ist

$$\sqrt{p_0 s_0} = \sqrt{R T_0}\,.$$

Hierin ist $R \simeq 31$ und $T_0 \simeq 273+900 \simeq 1173$, daher

$$\sqrt{p_0 v_0} = 215\,.$$

Mit diesen Werten wird aus Gl. 13

$$\frac{f_m}{F}(\varphi-\varphi_0) = \frac{6{,}7\,u\,(1+s_0-s_3)}{\mu}\left\{0{,}477\left[\left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{0,1}_{kr}-1\right]+0{,}1\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1}\cdot z_i\right\} \quad (14)$$

Diese Gleichung gilt für Verbrennungskraftmaschinen allgemein, auch wenn der Auslaß durch Ventile gesteuert wird.

Für das Beispiel wird die Eröffnungslinie wie im Beisp. 1 Fig. 165, nur beginnt sie wegen $s_3 = 0{,}15$ schon 45° 40′ vor dem Totpunkte und nach Fig. 166 wird bis zur Kurbelstellung 30° vor Totlage

$$\frac{f_m}{F} = 0{,}291\,.$$

Mit $(p_i/p_a)_{kr} \simeq 1{,}83$ wird $p_{i_{kr}} = 1{,}83\cdot p_a$ und mit $p_a = 1{,}03$ daher $p_{i_{kr}} = 1{,}83\cdot 1{,}03 = 1{,}89$ at abs.

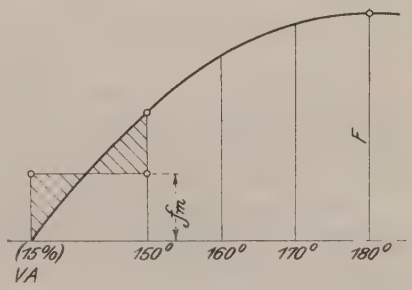


Fig. 166.

In Gl. 14 wird daher mit $p_0 = 2{,}5+1{,}03 = 3{,}53$

$$\left(\frac{p_0}{p_i}\right)_{kr} = \frac{3{,}53}{1{,}89} = 1{,}868$$

und

$$\left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{0,1}_{kr} = 1{,}065\,.$$

Ferner

$$\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1} = 1\,.$$

Für z_i erhält man mit $p_a/p_i = 1$ aus der Zahlentafel Abschn. 68 $z_i = 0{,}42$. Daher wird in Gl. 14

$$0{,}477\left[\left(\frac{p_0}{p_i}\right)^{0,1}_{kr}-1\right]+0{,}1\left(\frac{p_a}{p_i}\right)^{0,1} z_i = 0{,}477\cdot 0{,}065+0{,}1\cdot 0{,}979\cdot 0{,}42$$
$$= 0{,}031+0{,}041 = 0{,}072.$$

Setzt man ferner, etwa entsprechend dem Gasmaschinendiagramm Fig. 41 Bd. I mit Verdichtung bis ca. 13 at Überdruck $s_0 = 0{,}171$, so wird $1+s_0-s_3 = 1+0{,}171-0{,}15 = 1{,}021$.

Schätzt man den Ausflußkoeffizienten $\mu = 0{,}65$, so wird schließlich aus Gl. 14

$$u = \frac{0{,}291 \cdot 15{,}67 \cdot 0{,}65}{6{,}7 \cdot 1{,}021 \cdot 0{,}072} = 6 \text{ m/sek.}$$

Bei einer Gasmaschine mit 400 mm Zylinderdurchmesser und 600 mm Hub (also einer Schlitzlänge von $0{,}15 \cdot 600 = 90$ mm) mit $n = 90$ Umdr. i. d. M. würden somit die Schlitze einen Gesamtquerschnitt von

$$\frac{1}{6} \frac{\pi \cdot 40^2}{4} \cdot \frac{0{,}6 \cdot 90}{30} = 377 \text{ qcm}$$

besitzen müssen, also von der Ringfläche, auf der sie liegen, $377/\pi \cdot 40 \cdot 9 \quad 1/3$ ausschneiden.

Die Frage, ob diese Fläche auch für die Spülung (und ev. Ladung) ausreichend ist, muß hier offen bleiben.

69a. Entleerung eines Gefäßes mit veränderlichem Rauminhalt durch eine Mündung von veränderlichem Querschnitt.

Die für alle Fälle gültige Grundgleichung Gl. 5a, Abschn. 67 lautete

$$\frac{1}{m} \cdot \frac{p_0}{p_i} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{\mu \psi f}{V_i} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} dt - \frac{dV_i}{V_i} \quad \ldots \quad (1)$$

Hierin sind jetzt V_i, der Gefäßraum, und f, der Mündungsquerschnitt, beliebige Funktionen der Zeit t, während ψ im Hochdruckgebiet eine Konstante, im Niederdruckgebiet eine Funktion von p_a/p_i mit stark veränderlichem Wert ist. Gl. 1 ist also eine Differentialgleichung mit den beiden Veränderlichen p_0/p_i (bzw. p_a/p_i) und t.

Die Lösung dieser Gleichung in allgemeinster Form ist nicht möglich. Für einen im Dampfmaschinenbau wichtigen Sonderfall, die Ausströmung aus den Zylindern der Kondensationsmaschinen während des Rückgangs des Kolbens ergibt sich jedoch eine einfache Lösung ohne weiteres. Zunächst kann hier

$$m = 1$$

gesetzt werden, wie schon früher mehrfach erwähnt. Dann wird

$$\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}} = \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^0 = 1 .$$

Solange ferner der Dampfdruck im Zylinder nicht unter den dem Kondensatordruck p_a (als Außendruck) entsprechenden kritischen Druck gefallen ist, d. h. solange die Ausströmung noch im Hochdruckgebiet liegt, ist $\psi = \text{konst.} = \psi_{max}$. Dann wird aus Gl. 1

$$\frac{p_0}{p_i} d\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = -\frac{\mu \psi_{max} \cdot \sqrt{p_0 v_0}}{V_i} \cdot f\, dt - \frac{dV_i}{V_i} .$$

Alle drei Glieder dieser Gleichung können einzeln integriert werden und man erhält

$$\left| \ln \frac{p_i}{p_0} \right|_{p_0}^{p_i} = -\mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \int_{t_0}^{t} \frac{f\, dt}{V_i} - \left[\ln V_i\right]_{V_0}^{V_i}$$

oder

$$\ln \frac{p_i}{p_0} = -\mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \int_{t_0}^{t} \frac{f\,dt}{V_i} - \ln \frac{V_i}{V_0}$$

oder

$$\log \frac{p_i V_i}{p_0 V_0} = -0{,}4343\, \mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0} \cdot \int_{t_0}^{t} \frac{f\,dt}{V_i} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Diese Beziehung gilt für jede Strömung im Hochdruckgebiet mit veränderlichem Innenvolumen und Expansion der Restmenge nach dem Gesetz $pv = \text{konst.}$ Im besonderen Fall der Ausströmung aus Dampfzylindern, Fig. 167, wird

$$\frac{V_i}{V_0} = \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3},$$

also

$$\frac{p_i V_i}{p_0 V_0} = \frac{p_i}{p_0} \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3}.$$

Ferner wird mit

$$V_i = V_0 \cdot \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3}$$

$$\int_{t_0}^{t} \frac{f\,dt}{V_i} = \frac{1}{V_0} \cdot \int_{t_0}^{t} f \cdot \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s}\, dt$$

$$\frac{F}{V_0} \cdot \int_{t_0}^{t} \frac{f}{F} \cdot \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s}\, dt.$$

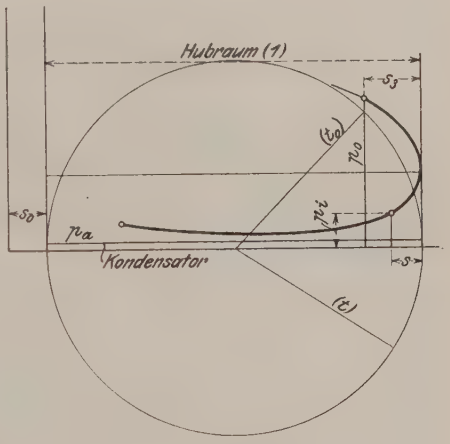


Fig. 167.

Dieser Integralwert kann, sobald der Verlauf der Kanaleröffnung f mit der Zeit t (oder dem Kurbelwinkel φ) gegeben ist, auf graphischem Wege ähnlich wie im vorigen Abschnitt ermittelt werden. Trägt man nämlich in das Eröffnungsdiagramm noch die Kurve der Werte

$$\frac{f}{F} \cdot \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s} = \frac{f'}{F}$$

ein, so ist

$$\int_{t_0}^{t} \frac{f}{F} \frac{1 + s_0 - s_3}{1 + s_0 - s}\, dt = \int_{t_0}^{t} \frac{f'}{F}\, dt$$

die unter der Kurve OAB Fig. 162 liegende Fläche. Ist f_m'/F die mittlere Höhe dieser Fläche, so ist der Wert des Integrals gleich

$$\frac{f_m'}{F} \cdot (t - t_0).$$

Hiermit wird nun aus Gl. 2

$$\log \left(\frac{p_i}{p_0} \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3} \right) = -0{,}4343\, \mu \psi_{max} \sqrt{p_0 v_0}\, \frac{F}{V_0} \cdot \frac{f_m'}{F} \cdot (t - t_0) \quad \ldots \quad (3)$$

Wie in Abschn. 69 ist wieder

$$V_0 = (1 + s_0 - s_3)\, OH$$

$$t - t_0 = \frac{\varphi - \varphi_0}{6\, n}$$

$$\frac{V_0}{F\,(t - t_0)} = \frac{180\,(1 + s_0 - s_3)}{\varphi - \varphi_0}\, u$$

mit u als sog. „mittlerer Dampfgeschwindigkeit“

$$u = \frac{O\, c_m}{F}.$$

Daher erhält man aus Gl. 3 mit

$$\psi_{max} = 2{,}0,\ \sqrt{p_0 v_0} \simeq 132\,\sqrt{x_0}$$

$$\log \frac{p_t}{p_3} = -0{,}638 \cdot \frac{(\varphi - \varphi_3)\,\sqrt{x_0}}{(1 + s_0 - s_3)\, u} \cdot \mu \frac{f_m'}{F} - \log \frac{1 + s_0 - s}{1 + s_0 - s_3} \quad . \quad . \quad (4)$$

Mittels dieser Beziehung kann die Ausströmlinie nach Aufzeichnen der reduzierten Kanaleröffnungskurve punktweise berechnet werden bis zu dem Augenblick, wo der Druck im Zylinder gleich dem 1,7 fachen Kondensatordruck geworden ist. Von da an tritt die Strömung ins Niederdruckgebiet über. Bei Kondensationsmaschinen wird häufig diese Grenze gar nicht erreicht und die Ausströmlinie verläuft bis zum Beginn der Kompression im Hochdruckgebiet.

In Gl. 4 treten alle für den Druckausgleich zwischen Zylinder und Kondensator wichtigen Größen auf. Die Hauptabmessungen der Maschine und der

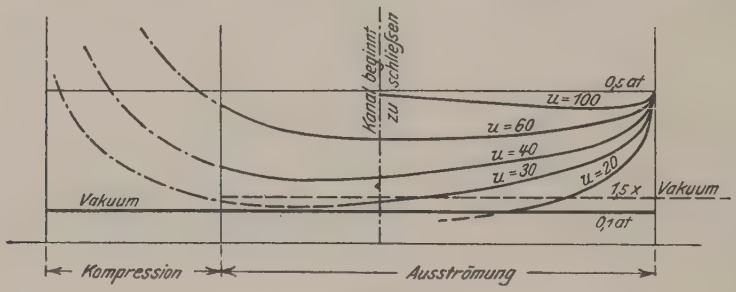


Fig. 168.

größte Steuerungs- bzw. Kanalquerschnitt F sowie die Umlaufszahl n sind in u enthalten. Die Geschwindigkeit des Öffnens, überhaupt der ganze zeitliche Verlauf des Steuerungsvorgangs ist durch f_m'/F, die mittlere reduzierte Kanaleröffnung, ausgedrückt, die Zeitdauer des Vorgangs im Kurbelwinkel $\varphi - \varphi_0$. Mit $\sqrt{x_0}$ ist dem Umstand Rechnung getragen, daß der Ausströmdampf zu Beginn feucht ist. Der Quotient $1 + s_0 - s / 1 + s_0 - s_3$, der übrigens auch in f_m'/F enthalten ist, drückt aus, daß der Druckabfall nicht allein durch das Ausströmen, sondern auch durch die Raumänderungen im Zylinder (Expansion während der Vorausströmung, Kompression während des Ausschubs) bedingt wird.

Bei weitem die größte Rolle spielt der Wert $u = O\, c_m / F$, da bei bestimmtem Drehwinkel $\varphi - \varphi_0$ der Wert f_m'/F in bestimmten, nicht allzu weiten Grenzen liegt, während u alle möglichen Werte annehmen kann, je nach der Kanalweite und Kolbengeschwindigkeit. u muß daher, mittlere Steuerungs-

verhältnisse vorausgesetzt, geradezu als die für die Raschheit des Druckausgleichs charakteristische Größe der Maschine angesehen werden, und daher er-

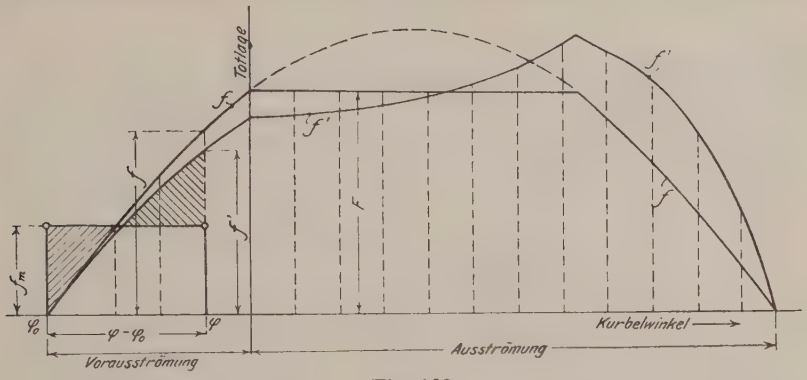


Fig. 169.

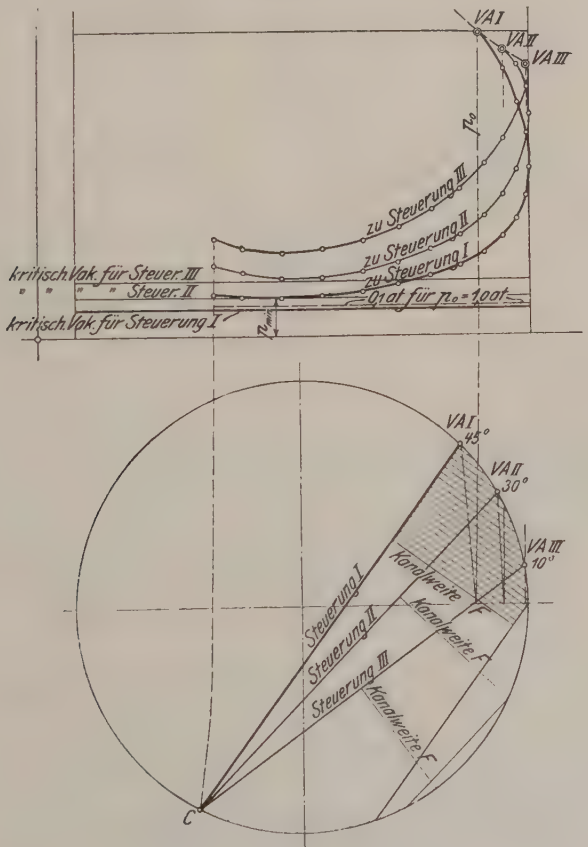


Fig. 170.

scheint ihre übliche Verwendung zur Berechnung der Steuerungsquerschnitte F nach der Formel

$$F = \frac{O c_m}{u}$$

theoretisch als durchaus berechtigt. Die zulässigen Werte von u, die bisher rein empirisch angenommen wurden, können nach Gl. 4 nun allerdings unter Berücksichtigung aller Umstände berechnet werden, wie unter Vernachlässigung der Kolbenbewegung in Abschn. 69 für die Vorausströmung bereits geschehen. Fig. 168 zeigt den Verlauf der Ausströmlinie beim Rückgang des Kolbens für eine Reihe von Werten von u unter der Voraussetzung, daß der Druck am Hubende bereits auf 0,5 at abs. gesunken ist; das zugehörige, sehr günstige Eröffnungsdiagramm zeigt Fig. 169.

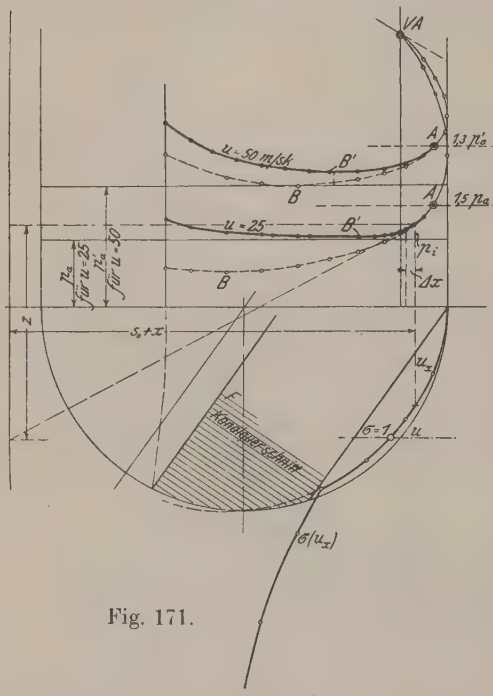


Fig. 171.

Den nach Gl. 4 berechneten Verlauf der Ausströmlinien bei der gleichen Maschine, aber mit verschieden öffnenden (jedoch gleichzeitig schließenden) Schiebersteuerungen zeigt Fig. 170.

Im Niederdruckgebiet, z. B. bei der Ausströmung aus Auspuff-Dampfmaschinen und Viertakt-Gasmaschinen während des Kolbenrückgangs wird die Lösung verwickelter. Die Integration von Gl. 1 ist wegen des veränderlichen Wertes von ψ nicht möglich. Trotzdem können die Ausströmlinien streckenweise mit Hilfe der Differentialbeziehung Gl. 1 gezeichnet werden, wie Verf. an anderer Stelle[1]) ausgeführt hat. In Fig. 171 ist dies für eine Schiebersteuerung durchgeführt, die obere Kurve mit $u = 50$ m/sek. und dem Gegendruck p_a', die untere Kurve mit $u = 25$ m/sek. und dem kleineren Gegendruck p_a. Die Ausströmung beginnt bei VA und verläuft bis A im Hochdruckgebiet. Bis dahin sind die Kurven wie oben berechnet. Von da an sind sie weiter verlängert, indem die Kurve immer auf ein kurzes Stück durch ihre Tangente ersetzt ist, die sich aus Gl. 1 ermitteln läßt. Aus Fig. 171 ist insbesondere auch der sehr allmähliche Übergang der Ausströmlinie in die Kompression ersichtlich.

Werte von Ausströmkoeffizienten für Dampfmaschinen-Steuerungen.

Mit Hilfe der oben abgeleiteten Beziehungen können aus Indikatordiagrammen von Dampfmaschinen, wenn die Steuerungs-Verhältnisse, der schäd-

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1906, Zur Dynamik der Dampfströmung in der Kolbendampfmaschine; auch Dinglers Pol. Journ. 1905, Die Bemessung der Auslaß-Steuerung der Dampfmaschinen auf Grund der Ausströmungsgesetze.

liche Raum und der Dampfverbrauch bekannt sind, die (unbekannten) Werte der Ausströmkoeffizienten für die Steuerorgane ermittelt werden, wie Verf. an einer größeren Zahl von Maschinen erstmals gezeigt hat[1]). Folgende Werte wurden ermittelt:

$\mu = 0{,}45$, Flachschiebersteuerung nach Fig. 172.

$\mu = 0{,}50$, Dreh-Muschelschieber nach Fig. 173.

$\mu = 0{,}64$, Drehschieber nach Fig. 174.

$\mu = 0{,}66$, Corliß-Drehschieber nach Fig. 175.

$\mu = 0{,}32$ für Kolbenschieber.

$\mu = 0{,}42$ und $0{,}40$ aus Auslaß-Ventil-Steuerungen.

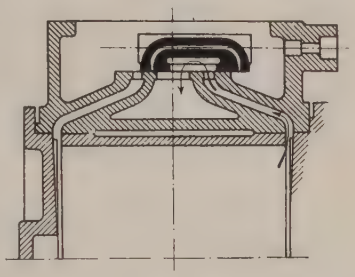


Fig. 172.

Ferner wurde ermittelt von E. Heinrich[2]) für eine Auslaß-Ventilsteuerung $\mu =$ rd. 0,8 zu Beginn bis rd. 0,4 zu Ende der Ausströmperiode, mit μ als Augenblickswerten, und $\mu = 0{,}8$ bis $0{,}62$ mit μ als Summenwerten.

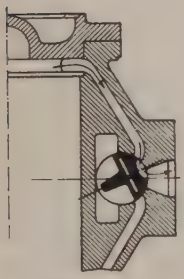


Fig. 173.

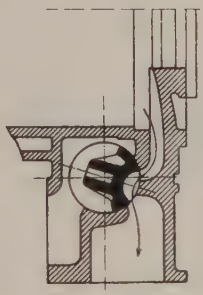


Fig. 174.

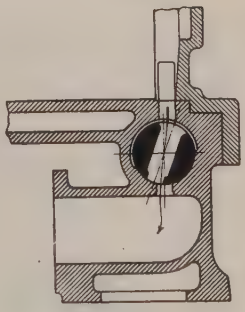


Fig. 175.

Auf die Erörterung der Einströmung in geschlossene Räume muß hier verzichtet werden. Vgl. hierüber die auf S. 394 Fußbem. angeführten Arbeiten.

Verflüssigung der Gase und Trennung von Gasgemischen.

70. Der Idealprozeß der Gasverflüssigung.

Die Verflüssigung der sogenannten permanenten (beständigen) Gase, insbesondere der Luft, des Sauerstoffs, Stickstoffs, Wasserstoffs und Kohlenoxyds ist an die Vorbedingung geknüpft, daß die Stoffe auf Temperaturen gebracht werden, die unter ihrer kritischen Temperatur t_k liegen (Abschn. 57, Bd. I).

[1]) Fußbem. S. 276. Der Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. sind auch Fig. 168 bis 175 entnommen. Vgl. auch die gleiche Zeitschr. 1907, S. 229.

[2]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 1191, E. Heinrich, Strömungswiderstände in den Steuerungsventilen einer Kolbendampfmaschine. Mitteilung aus dem Ingenieurlaboratorium der Techn. Hochschule Stuttgart.

Da diese z. B. bei Luft — 140°, bei Sauerstoff — 118°, bei Stickstoff — 146° beträgt, so handelt es sich um außerordentlich tiefe Temperaturen. Bei diesen Temperaturen sind die Dampfdrücke über den Flüssigkeiten noch 40,4 bzw. 52,5 und 36,2 at. Soll die Verflüssigung unter atmosphärischem Druck erfolgen, so müssen noch erheblich tiefere Temperaturen, nämlich bzw. — 191°, — 183°, — 196° C, angewendet werden.

Das nächstliegende Mittel, solche tiefen Temperaturen zu erreichen, ist die arbeitsverrichtende Ausdehnung der verdichteten Gase unter möglichster Fernhaltung von Wärmezufuhr aus der Umgebung (adiabatische, genauer isentropische Expansion). Läßt man z. B. Druckluft von 80 at und 20° C adiabatisch expandieren bis auf 1 at, so erhält man gemäß

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

die Endtemperatur

$$T = 293 \cdot \left(\frac{1}{80}\right)^{0.4}{}^{1,4} = 84^\circ \text{ abs.} = -189^\circ \text{ C.}$$

Diese Temperatur liegt der Sättigungstemperatur der Luft von — 191° schon sehr nahe. Würde man Druckluft von 100 at verwenden, so würden rechnungsmäßig — 194° erreicht, d. h. die Sättigungstemperatur bei 1 at unterschritten. In Wirklichkeit würde die Endtemperatur — 191° werden und die Luft Teilchen von Flüssigkeit enthalten. Bei noch höherem Druck wäre der Flüssigkeitsgehalt (die Dampfnässe) größer, aber doch immerhin nur in fein zerteilter Nebelform vorhanden und daher schwer abscheidbar.

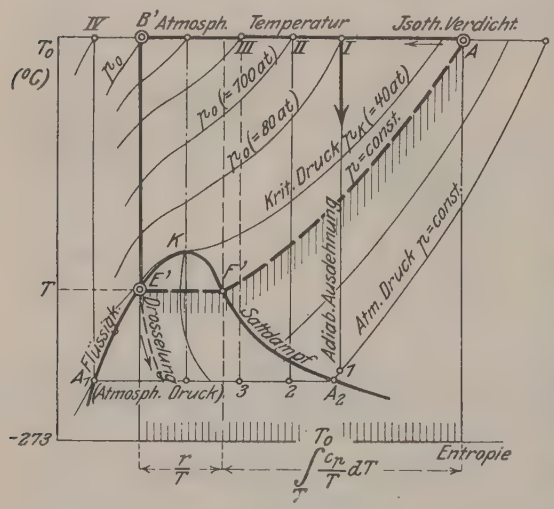


Fig. 176.

Man kann aber zeigen, daß es durch außerordentliche Steigerung des Anfangsdruckes wenigstens grundsätzlich möglich ist, auch reine Flüssigkeit als Endprodukt zu erhalten. Fig. 176 stellt in schematischer Form das Wärmediagramm (Entropie-Temperaturdiagramm) der Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten dar. Die schrägen Kurven darin sind Kurven gleichen Druckes, der für jede Kurve um so höher ist, je näher sie der Temperaturachse liegt. Der obenerwähnte erste Fall, Luft von 80 at, wird schematisch durch die Adiabate I 1 dargestellt. Im Endpunkt 1 ist der „Luftdampf" noch leicht überhitzt. Der zweite Fall, Luft von 100 at, entspricht der Adiabate II 2. Im Punkte 2 liegt feuchter Luftdampf mit einem dem Verhältnis der Strecken $2\,A_2$ und $2\,A_1$ entsprechenden Gewichtsverhältnis von flüssiger und dampfförmiger Luft vor. Im Falle III 3 ist der Flüssigkeitsgehalt schon sehr groß und im Falle IV A_1 liegt am Ende reine Flüssigkeit von der Siedetemperatur vor. Die in den beiden letzten Fällen notwendigen Anfangsdrücke würden aber ungeheuer hoch. Wollte man z. B. im Falle III Luft mit ungefähr 50 v. H. Feuchtigkeit erhalten, so

müßte man entsprechend dem allgemeinen Verlauf der Grenzkurve schon bei Expansion vom Anfangsdruck bis zum kritischen Druck von rd. 40 at die kritische Temperatur von -140^0 erreicht haben (die Expansionsadiabate müßte durch den Gipfel der Grenzkurve gehen). Dies entspricht gemäß

$$\frac{T_0}{T_k} = \left(\frac{p_0}{p_k}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

einem Anfangsdruck

$$p_0 = 40 \cdot \left(\frac{293}{133}\right)^{\frac{0.4}{1,4}} = 640 \text{ at}.$$

Noch um sehr viel höher müßte aber dieser Druck werden, wenn das Endprodukt reine Flüssigkeit sein sollte, wie bei der Expansion nach IV A_1. Da bei so hohen Drücken die Adiabate nicht mehr dem Gesetz $p v^k = \text{konst.}$ folgt, so sind auch solche Drücke, die weit über 1000 at liegen dürften, nicht mehr berechenbar.

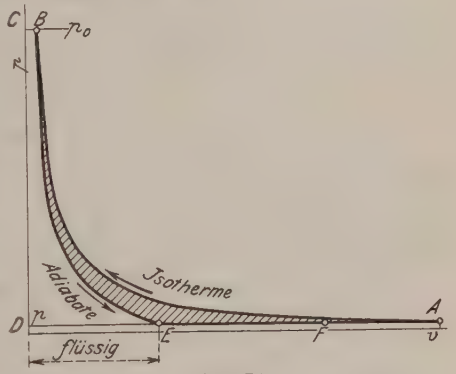


Fig. 177.

Abgesehen von den Schwierigkeiten, welche die Herstellung von Druckluft mit so hohen Drücken verursachen würde, wäre auch die adiabatische Ausdehnung von solchen Drücken aus bis auf Atmosphärendruck kaum möglich. Jedoch kann diese Art, das Gas zu verflüssigen, als der ideale Prozeß der Gasverflüssigung gelten[1]), mittels dessen der kleinstmögliche Arbeitsaufwand für die Verflüssigung berechnet werden kann.

Diese Arbeit wird durch die Fläche des Druck-Volumen-Diagramms, Fig. 177, dargestellt. Darin ist

Fläche $ABCD$ die isothermische Kompreßarbeit,
„ $BEDC$ die Nutzarbeit der adiabatisch arbeitenden Expansionsmaschine (Druckluftmotor).

Der Unterschied dieser Flächen, also Fläche ABE, ist der gesuchte Arbeitsaufwand. Sein Wert kann aus dem Wärmediagramm als die dieser Fläche äquivalente Wärmefläche $AB'E'F'$ berechnet werden, wie man erkennt, wenn man das Druckvolumen-Diagramm als Darstellung eines Kreisprozesses (Kälteprozesses) auffaßt. Seine Abbildung $AB'E'F'$ im Wärmediagramm schließt dann nach bekannten Regeln (Abschn. 100, Bd. I) die der Arbeit gleichwertige Wärmefläche ein. Bei diesem Kälteprozeß, dessen Endergebnis wieder gasförmige Luft von atmosphärischem Druck wäre, würde eine Wärmemenge gleich der unter $E'F'A$ Fig. 176 liegenden Fläche von dem tiefen Temperaturniveau der flüssigen Luft auf das gewöhnliche Temperaturniveau unter Aufwand der Arbeit ABE heraufgeschafft, oder eine „Kältemenge" in diesem Betrage erzeugt.

Die gesuchte Fläche $AB'E'F'$ erhält man als Unterschied des Rechtecks unter AB' bis zur Abszissenachse und der Fläche unter $E'F'A$. Die letztere Fläche ist die Summe aus dem unter $E'F'$ liegenden Rechteck, das die Verdampfungswärme r beim unteren Drucke p darstellt, und der unter $F'A$ liegenden Fläche, der „Überhitzungswärme" $c_{pm}(T_0 - T)$ der Luft vom Sattdampf-

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1900, C. Linde, Über die Anwendbarkeit flüssiger Luft in der Technik.

zustand an bis zum Gaszustand. Die ganze Fläche unter $E'F'A$ (die „Kälteleistung“) ist also

$$r + c_{pm}(T_0 - T).$$

Das Rechteck unter AB' ist das Produkt aus der Temperatur T_0 und der Entropieabnahme bei der isothermischen Kompression von p auf p_0. Da jedoch p_0, die Druckluftspannung, nicht bekannt ist, so muß die Entropieabnahme als Summe aus den Änderungen der Entropie von A nach F' und von F' nach E' berechnet werden. Der erstere Wert ist wegen

$$T\,dS = c_p\,dT$$

$$dS = \frac{c_p}{T}\,dT$$

gleich

$$S_A - S_{F'} = \int_T^{T_0} \frac{c_p}{T}\,dT$$

und sofern man c_p als wenig mit der Temperatur veränderlich ansehen kann,

$$c_p \int_T^{T_0} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_0}{T};$$

im anderen Falle gleich

$$\left(\frac{c_p}{T}\right)_m (T_0 - T).$$

Von F' nach E' nimmt die Entropie ab um r/T.

Daher ist die gesamte Entropieänderung

$$c_p \cdot \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T}$$

oder genauer

$$\left(\frac{c_p}{T}\right)_m (T_0 - T) + \frac{r}{T}$$

und die Rechteckfläche unter AB' (die Kompressorarbeit oder die Kühlwasserwärme des Kompressors)

$$T_0 \left[c_p \cdot \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T}\right].$$

Daher wird nun der Arbeitsaufwand für 1 kg flüssiges Gas vom Drucke p in Cal

$$AL = T_0 \cdot \left[c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T}\right] - r - c_{pm}(T_0 - T)$$

oder

$$AL = (T_0 - T)\left(\frac{r}{T} - c_{pm}\right) + c_p T_0 \ln \frac{T_0}{T}; \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

wenn c_p veränderlich ist

$$AL = (T_0 - T)\left(\frac{r}{T} - c_{pm}\right) + \left(\frac{c_p}{T}\right)_m \cdot T_0 (T_0 - T)$$

oder

$$AL = (T_0 - T) \cdot \left[\frac{r}{T} - c_{pm} + T_0 \left(\frac{c_p}{T}\right)_m\right] \quad \ldots\ldots \quad (1a)$$

Die Druckluftspannung ergibt sich aus der Bedingung, daß die Entropie auf dem direkten Wege AB' ebensoviel abnimmt wie auf dem Wege $AF'E'B'$.

Die erstere Abnahme bei der isothermischen Kompression wäre, wenn diese dem Gesetz

$$p\,v = \text{konst.}$$

von Anfang bis Ende folgte (was besonders für die sehr hohen Drücke nicht zutrifft) gleich

$$A\,R \ln \frac{p_0}{p}$$

(Bd. I, Abschn. 29). Daher wäre

$$A\,R \ln \frac{p_0}{p} = c_p \ln \frac{T_0}{T} + \frac{r}{T}$$

oder

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{k}{k-1} \log \frac{T_0}{T} + \frac{0{,}4343}{A\,R} \frac{r}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Hieraus ergibt sich wenigstens eine Schätzung der Größenordnung der erforderlichen Vorverdichtung des zu verflüssigenden Gases.

Für Luft wird z. B. nach Gl. 1, wenn die Verflüssigung unter atmosphärischem Druck erfolgen soll, mit

$$T = 273 - 191 = 82^0 \text{ abs.}, \quad c_p = 0{,}242^1), \quad r = 44^2) \text{ Cal./kg.},$$
$$T_0 = 273 + 20 = 293$$

$$A\,L = (293 - 82)\left(\frac{44}{82} - 0{,}242\right) + 0{,}242 \cdot 293 \cdot 2{,}303 \log\left(\frac{293}{82}\right) = 152 \text{ Cal./kg.}$$

Für 1 kg stündlich herzustellende flüssige Luft sind daher 152/632 = 0,24 PS Dauerleistung erforderlich. Der Luftkompressor verlangt für sich allein eine wesentlich größere Arbeit, dafür gibt der Expansionszylinder wieder Nutzarbeit ab; der Unterschied dieser beiden Arbeiten entspricht den berechneten 0,24 PS.

Für die Druckluftspannung p_0 wird mit $A\,R = 29{,}27/427 = 0{,}069$

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{1{,}4}{0{,}4} \log \frac{293}{82} + \frac{0{,}4343}{0{,}069} \cdot \frac{44}{82} = 1{,}94 + 3{,}38 = 5{,}32.$$

Mit $p = 1$ wird daher p_0 die ungeheuer hohe Spannung von rd. 210000 at! Es ist also praktisch unmöglich, auf diesem Wege die Gase zu verflüssigen.

Wesentlich günstiger werden die Verhältnisse, wenn man die Verflüssigung unter einem höheren Druck als dem atmosphärischen erfolgen läßt, wie in Fig. 176 in Höhe der Temperatur T, Linie $E'\,F'$. Sämtliche maßgebenden Größen in der Arbeitsgleichung Gl. 1, nämlich $T_0 - T$, T_0/T und r/T, werden dann kleiner und somit auch der Arbeitsaufwand. Auch die Druckluftspannung wird erheblich kleiner, wie Gl. 2 zeigt, z. B. mit $T = 273 - 160 = 113$,

$$\log \frac{p_0}{p} = 3{,}11, \quad p_0 = 1290 \text{ kg/qcm}.$$

Damit rückt die Verflüssigung in das Bereich des praktisch Denkbaren.

71. Das Verflüssigungsverfahren nach Claude.

Das im vorigen Abschnitt beschriebene „ideale" Verflüssigungsverfahren bedingt außerordentlich hohe Anfangsdrücke (von beiläufig über 1000 at), wenn das Endprodukt zum größeren Teile flüssig sein soll. Mit mäßigen Anfangsdrücken erhält man nur wenig Flüssigkeit und diese in fein zerteilter Nebelform.

[1]) Nach Scheel und Heuse, Annalen d. Physik 1913, ist für

	$+20^0$	-76^0	-181^0
$c_p =$	0,2406	0,2430	0,2496

[2]) Landolt und Börnstein 1905, nach Shearer.

Um mit praktisch leicht erreichbaren Drücken auszukommen und doch Flüssigkeit, nicht feuchten Dampf zu erhalten, verfährt Claude wie folgt. Von der aus dem Kompressor kommenden Druckluft wird zwar der größere Teil im Expansionszylinder bis auf den äußeren Druck ausgedehnt, wobei ihre Temperatur äußersten Falles bis auf die sehr tiefe Siedetemperatur bei diesem Drucke fällt, für Luft bis -191^0. Der kleinere Teil der Druckluft, z. B. $^1/_5$, wird unter Beibehaltung ihres Druckes in einen Röhrenkondensator geführt und kann in diesem mit Hilfe der sehr kalten, vom Expansionszylinder ausgestoßenen Luft, vollständig verflüssigt werden.

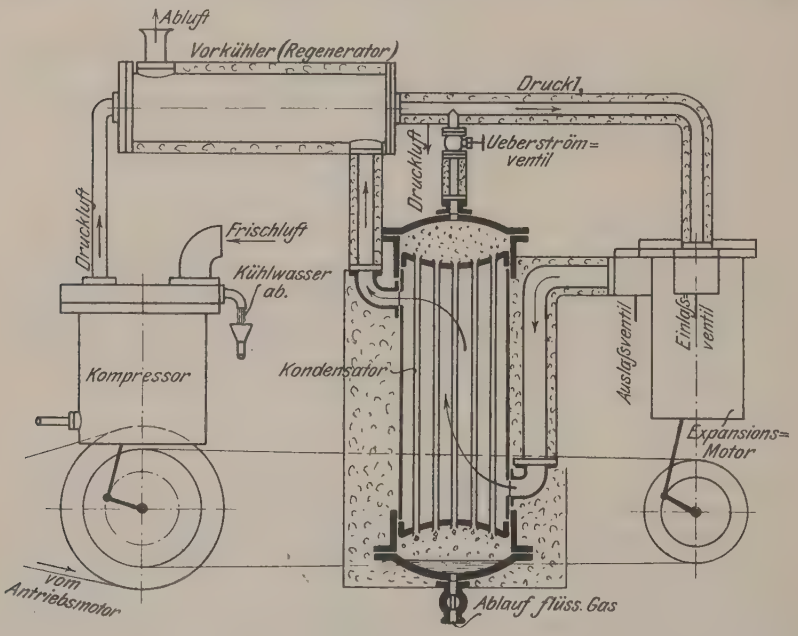


Fig. 178.

Ihre Verflüssigungstemperatur liegt ja des höheren Druckes wegen höher als die der entspannten Luft und die Hochdruckluft kann bei ihrer Verflüssigung selbst unter ihre Siedetemperatur abgekühlt werden. Es bleibt daher kein Dampfrest übrig und die entstandene Flüssigkeit hat keine Neigung zu verdampfen. Beim Ablassen an die Atmosphäre muß allerdings ein Bruchteil wieder verdampfen.

Der Vorgang wird durch Fig. 178 schematisch dargestellt, links der Kompressor, rechts der Expansionszylinder, der seine Nutzarbeit an den Kompressor zurückgibt; in der Mitte der Verflüssiger mit dem Drucklufteinlaß in die obere Kammer und dem Sammelgefäß für flüssige Luft unten. Der Vorkühler oben links für die frische Druckluft wird mit der aus dem Kondensator abziehenden Kaltluft

beschickt, um die Kälte, die sie aus dem Kondensator noch mitbringt, für den Vorgang nutzbar zu machen. Hinter dem Vorkühler verzweigt sich die Druckluftleitung nach dem Arbeitszylinder einerseits und dem Kondensator andererseits.

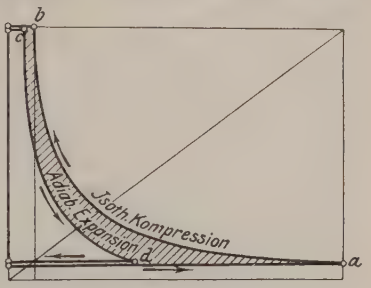


Fig. 179.

Der Antriebsmotor muß eine Arbeit $abcd$ Fig. 179 leisten, die gleich dem Unterschied der Arbeit des Kompressors und Expansionsmotors ist.

Näheren Aufschluß über den Arbeitsvorgang gibt das Wärmediagramm Fig. 180. Bei A liege 1 kg Luft von atmosphärischer Temperatur T_0 und atmosphärischem Drucke p vor, die zu verflüssigen sei. Die Luft wird zunächst im Kompressor isothermisch verdichtet bis B. Der Verdichtungsenddruck p_0 sei so hoch, daß bei der nachfolgenden adiabatischen Ausdehnung BD im Expansions-

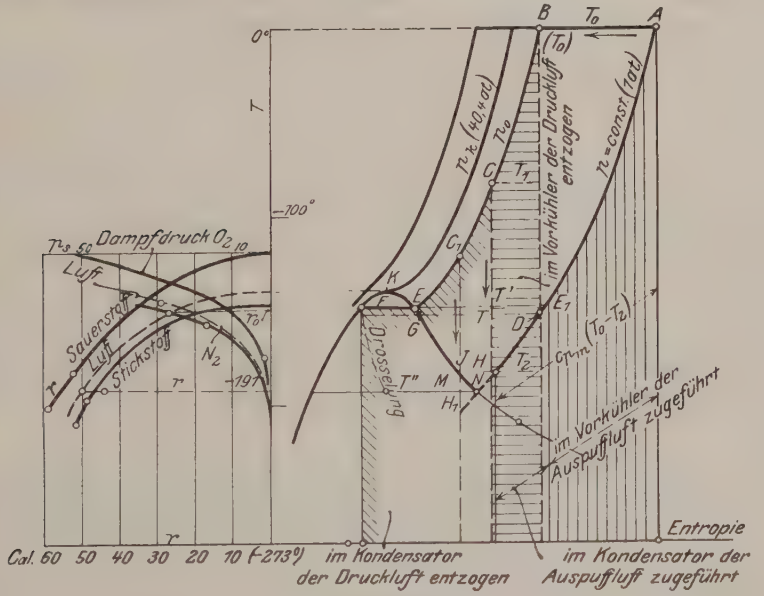


Fig. 180.

motor die Auspufftemperatur T' der Luft noch tiefer liegt, als die zum gleichen Drucke p_0 gehörige Sättigungstemperatur T''. Im Kondensator darf sich nun die Auspuffluft im besten Falle von T' bis T'' erwärmen, um dabei eine gewisse (kleine) Druckluftmenge zu verflüssigen. Die Kälte, welche 1 kg Auspuffluft hierbei abgibt, ist gleich dem unter $E_1 D$ liegenden Flächenstreifen. Die Wärmeent-

ziehung für 1 kg zu verflüssigende Luft ist gleich der Fläche unter BEF. Zunächst wird also nur eine sehr geringe Luftmenge verflüssigt werden.

Die aus dem Kondensator mit der Temperatur T austretende Auspuffluft kühlt nun im Vorkühler die frische Druckluft um einen gewissen Betrag ab, so daß diese jetzt sowohl im Expansionsmotor als im Kondensator mit tieferer Temperatur anlangt. Bei der nachfolgenden Expansion wird daher auch die Endtemperatur tiefer sein und im Kondensator braucht die Druckluft nicht mehr von T_0 aus abgekühlt zu werden. Einerseits ist also eine größere Kältemenge in der Auspuffluft zum Zwecke der Kondensation verfügbar, andererseits wird auch die notwendige Wärmeentziehung bei der Kondensation kleiner. Die Folge wird sein, daß jetzt eine größere Luftmenge verflüssigt wird. Schließlich wird ein Beharrungszustand eintreten, derart, daß in gleichen Zeiten (bzw. bei gleicher Anzahl von Arbeitsspielen des Kompressors) immer gleiche Flüssigkeitsmengen entstehen. In diesem Zustand sei T_1, Punkt C, die Austrittstemperatur der Druckluft aus dem Vorkühler, und T_2 die Auspufftemperatur am Ende der adiabatischen Ausdehnung nach CH. In der Auspuffluft ist dann für den Kondensationsvorgang eine Kältemenge gleich der Fläche unter HE_1 verfügbar, d. h. für 1 kg Auspuffluft

$$c_{pm} \cdot (T' - T_2),$$

mit c_{pm} als mittlerer spez. Wärme beim Druck p zwischen den Temperaturen T' und T_2. Werden nun von 1 kg durch den Kompressor gelieferter Druckluft y kg im Kondensator verflüssigt, so hat die Auspuffluft ein Gewicht von $1 - y$ kg und ihre verfügbare Kälte ist

$$(1 - y) \cdot c_{pm} (T' - T_2).$$

Zur Kondensation vom Punkte C aus ist andererseits eine Wärmeentziehung nötig gleich der unter CEF liegenden Fläche, die sich aus der unter EC liegenden Überhitzungswärme

$$c_{p_0 m} \cdot (T_1 - T')$$

und der unter EF liegenden Verdampfungswärme r_0 zusammensetzt. Da y kg verflüssigt werden, so ist die wirkliche Wärmeentziehung

$$y \cdot [c_{p_0 m} \cdot (T_1 - T') + r_0].$$

Daher gilt

$$(1 - y)\, c_{pm} (T' - T_2) = y\, [c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_0]$$

oder

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{c_{pm} (T' - T_2)}{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_0} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Die verflüssigte Menge verhält sich also zur nicht verflüssigten wie die Flächen unter $E_1 H$ und CEF.

Eine weitere Beziehung folgt daraus, daß die im Vorkühler der gesamten Druckluft entzogene Wärme, für 1 kg die Fläche unter

BC, bei Vermeidung aller Wärmeverluste gleich sein muß der von der Auspuffluft im Vorkühler abgegebenen Wärme, Fläche unter AE_1 für 1 kg. Die erstere Wärme ist

$$c'_{p_0 m} \cdot (T_0 - T_1),$$

die letztere

$$(1 - y) \cdot c'_{p m} \cdot (T_0 - T'),$$

also gilt

$$(1 - y)\, c'_{p m} \cdot (T_0 - T') = c'_{p_0 m} (T_0 - T_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin sind $c'_{p m}$ und $c'_{p_0 m}$ die spezifischen Wärmen bei den Drücken p und p_0, zwischen den Temperaturen T_0 und T', bzw. T_0 und T_1. Diese Werte sind im allgemeinen nicht identisch mit den obigen $c_{p m}$ und $c_{p_0 m}$, sondern kleiner als diese, weil die Temperaturgrenzen weiter von der Sättigung abliegen.

Aus Gl. 1 und 2 können die unbekannten Werte y, T_1 und T_2 berechnet werden, da zwischen T_1 und T_2 außerdem die Beziehung besteht

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aus Gl. 1 erhält man

$$1 - y = \frac{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_0}{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_0 + c_{p m} (T' - T_2)}$$

und aus Gl. 2

$$1 - y = \frac{c'_{p_0 m} (T_0 - T_1)}{c'_{p m} (T_0 - T')} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2\,a)$$

Durch Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke folgt

$$\frac{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_0}{c_{p_0 m} (T_1 - T') + r_0 + c_{p m} (T' - T_2)} = \frac{c'_{p_0 m} (T_0 - T_1)}{c'_{p m} (T_0 - T')} \quad . \quad (4)$$

Mit $T_2 = \frac{T_1}{\varepsilon}$ wird diese Beziehung zu einer quadratischen Gleichung mit mit T_1 als Unbekannter. Die Lösung nimmt eine sehr verwickelte Form an, weshalb es vorzuziehen ist, im besonderen Falle die Zahlenwerte einzuführen und mit diesen die Unbekannte zu berechnen.

Der **Arbeitsaufwand** für 1 kg flüssige Luft. Es sei L_c die Kompressorarbeit, L_e die Arbeit des Expansionsmotors, für je 1 kg in jeder Maschine verarbeiteter Luft. L_c ist dann auch die Kompressorarbeit für y kg flüssige Luft; somit ist die Kompressorarbeit für 1 kg flüssige Luft

$$\frac{1}{y} \cdot L_c .$$

Die Arbeit des Expansionsmotors ist, für 1 kg frische Luft gerechnet,

$$\frac{1 - y}{y} \cdot L_e .$$

Die Arbeit des Antriebsmotors auf 1 kg flüssige Luft ist als Unterschied dieser beiden Werte

$$L = \frac{1}{y} L_c - \frac{1-y}{y} L_e .$$

Hierin ist die isothermische Kompressionsarbeit

$$L_c = R T_0 \ln \frac{p_0}{p} .$$

Die adiabatische Nutzarbeit des Expansionsmotors ist als Unterschied der Wärmeinhalte für konstanten Druck am Anfang (C) und am Ende (H) der Ausdehnung (Bd. I, Abschn. 95)

$$L_e = \frac{1}{A} c_p \cdot (T_1 - T_2),$$

wenn die Veränderlichkeit von c_p vernachlässigt wird (vgl. hierzu auch Bd. I, Abschn. 30, und die *TVIS*-Tafel für Luft, die allerdings nur bis -50^0 reicht).

Daher ist nun der gesuchte Arbeitsaufwand in Calorien

$$AL = \frac{A}{y} R T_0 \ln \frac{p_0}{p} - \frac{1-y}{y} c_p (T_1 - T_2) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Darin ist y, sowie T_1 und T_2 mit den früher berechneten Werten einzusetzen. Die Ausdrücke werden jedoch sehr umständlich. Für die zahlenmäßige Ausrechnung genügt Gl. 5.

Hierbei ist nun vorausgesetzt, daß die flüssige Luft mit dem hohen Druck p_0, unter dem sie verflüssigt wird, verwendet werden könne. Ist dies nicht der Fall, sondern muß die Flüssigkeit erst auf den Druck von einer Atmosphäre entlastet werden, so verdampft ein Bruchteil x' der Flüssigkeit wieder. Hat die flüssige Luft im Kondensator Siedetemperatur, so ist dieser Bruchteil ungefähr

$$x' = \frac{q_0 - q}{r} = \frac{c\,(T' - T'')}{r} .$$

Nur der Bruchteil $1 - x'$ der ursprünglichen Flüssigkeit ist dann nutzbar und der Arbeitsbedarf für 1 kg nutzbare Flüssigkeit ist

$$AL' = \frac{AL}{1 - x'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Beispiel. Bei der Unvollständigkeit der physikalischen Grundwerte, insbesondere der spezifischen Wärmen in der Nähe der Sättigung und im Flüssigkeitsgebiet, sowie der Verdampfungswärmen, kann es sich nur um Schätzungen handeln.

Es sei Luft von 0^0 C zu verflüssigen. Wählt man einen Verdichtungsdruck von 21 at, so wird die Verflüssigungstemperatur $T' \simeq 123^0$ abs. $= -150^0$ C und die Verdampfungswärme $r_0 \sim 28$ Cal. (vgl. die Seitenfigur in Fig. 180 mit den Dampfdruckkurven und Verdampfungswärmen). Die Expansionsendtemperatur T zu Anfang folgt aus

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

zu

$$T = 273 \cdot \left(\frac{1}{21}\right)^{\frac{0{,}4}{1{,}4}} = 114^0 \text{ abs.},$$

also noch um 9° weniger als die Verflüssigungstemperatur, so daß die Verflüssigung mit diesem Verdichtungsdruck noch eingeleitet werden kann. Gleichzeitig folgt hiermit der Verhältniswert

$$\varepsilon = \frac{273}{114} = 2{,}39\,.$$

Die spezifischen Wärmen beim unteren Druck p sind $c'_{pm} = 0{,}24$; für den Wert c_{pm}, der sich auf Sättigungsnähe bezieht, setzen wir 0,25. Unsicherer sind die Werte c_{pm} und $c'_{p_0 m}$ bei dem hohen Druck. Der obere Wert $c'_{p_0 m}$, der sich nicht so tief ins Kältegebiet erstreckt, dürfte 0,27 nicht überschreiten; für den unteren Wert setzen wir schätzungsweise $c_{p_0 m} = 0{,}3$. Dann wird aus Gl. 4

$$\frac{0{,}3\,(T_1 - 123) + 28}{0{,}3\,(T_1 - 123) + 28 + 0{,}25\,(123 - T_2)} = \frac{0{,}27\cdot(273 - T_1)}{0{,}24\cdot(273 - 123)}\,,$$

vereinfacht

$$\frac{0{,}3\,T_1 - 8{,}9}{0{,}3\,T_1 + 21{,}85 - 0{,}25\,T_2} = \frac{273 - T_1}{133{,}2}$$

und mit $T_2 = T_1/2{,}39$

$$\frac{0{,}3\,T_1 - 8{,}9}{0{,}195\,T_1 + 21{,}85} = \frac{273 - T_1}{133{,}2}\,.$$

Daraus folgt

$$T_1^2 + 43{,}7\,T_1 = 36720$$
$$T_1 = 171^\circ \text{ abs.}$$
$$T_2 = 171/2{,}39 = 71{,}6^\circ \text{ abs.}$$

Ferner wird aus Gl. 2a

$$1 - y = \frac{0{,}27\cdot(273 - 171)}{0{,}24\cdot(273 - 123)} = 0{,}76\,,$$
$$y = 0{,}24\,.$$

Von der ganzen durch den Kompressor gehenden Luftmenge wird also rd. $^1/_4$ verflüssigt und $^3/_4$ verlassen den Vorkühler wieder mit Außentemperatur.

Der Arbeitsaufwand für 1 kg flüssige Luft im Kompressor beträgt

$$\frac{ART_0}{y}\ln\frac{p_0}{p} = \frac{29{,}27\cdot 273\cdot 2{,}303}{427\cdot 0{,}24}\cdot\log 21 = \underline{180}\ \text{Cal.}$$

Der Arbeitsgewinn im Expansionsmotor ist

$$\frac{1 - y}{y}\,c_p\,(T_1 - T_2) = \frac{0{,}24}{0{,}76}\cdot 0{,}26\cdot 99{,}5 = \underline{8{,}2}\ \text{Cal.}$$

Der Arbeitsmotor muß also für jedes Kilogramm verflüssigte Luft von 21 at und Siedetemperatur

$$AL = 180 - 8{,}2 = 171{,}8\ \text{Cal.}$$

Arbeit verrichten. 1 kg stündlich erzeugte flüssige Luft (von 21 at Druck und Siedetemperatur) bedingt also

$$\frac{171{,}8}{632} = 0{,}27\ \text{PS}$$

vom Antriebsmotor abzugebende Arbeit. Ferner wird

$$x' = \frac{0{,}4\cdot(123 - 82)}{50} = 0{,}33\,,$$

somit

$$AL' = \frac{171{,}8}{0{,}67} = 256\ \text{Cal.}\,,$$
$$N' = 0{,}4\ \text{PS}\,.$$

Bemerkungen hierzu. Die Auspufftemperatur der Luft im Beharrungszustand sinkt nach der obigen Berechnung auf $T_2 = 71{,}6^0$ abs., während doch die Sättigungstemperatur bei der Auspuffspannung von 1 at 82^0 abs. beträgt. Dies beweist, daß die Luft bereits im Expansionszylinder in den Sättigungszustand übergeht und beim Austritt aus diesem feucht ist. An die Stelle der in der allgemeinen Ableitung angenommenen Adiabate CH, die im Überhitzungsgebiet endigt, tritt also eine Adiabate C_1H_1, die mit dem Endpunkt H_1 im Sättigungsgebiet liegt. In Wirklichkeit wird die Auspufftemperatur nicht $71{,}6^0$, sondern 82^0 abs. betragen. Ist nun die Feuchtigkeit bei H_1 noch nicht sehr bedeutend, wie es im Beispiel zutrifft, so kann man, wie ein Blick auf das Wärmediagramm zeigt, den obigen Rechnungsweg beibehalten. Man kann sich denken, die Expansion verlaufe unter Vermeidung der Flüssigkeitsbildung bis H_1 und die Erwärmung der Auspuffluft im Kondensator von diesem „unterkühlten“ Zustand aus nach H_1N. Dann ändern sich die Formeln gar nicht und der begangene Fehler in den Wärmemengen ist von der geringen Größenordnung des kleinen Dreiecks MH_1N. — Nach Claude ist es übrigens aus praktischen Gründen notwendig, die teilweise Verflüssigung der Luft im Expansionszylinder zu vermeiden.

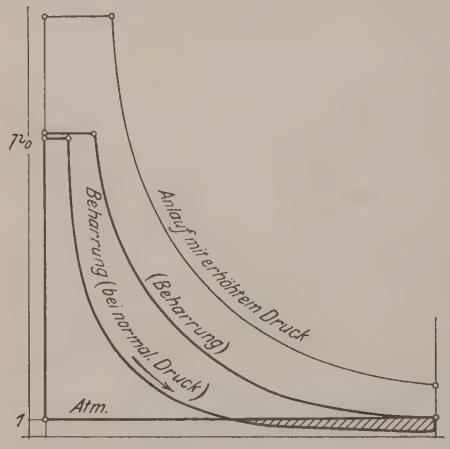


Fig. 181.

Der Arbeitsgewinn aus dem Expansionsmotor ist mit 8,2 Cal. sehr klein gegenüber dem ganzen Arbeitsaufwand von 171,8 Cal. Trotzdem muß dieser Motor Abmessung haben, die ihn befähigen, die Anlaufperiode zu überwinden, während der er eine bedeutend größere Arbeit verrichtet. Dazu kommt der Umstand, daß die Expansion, wenn sie beim Anlauf bis zum Atmosphärendruck fortgesetzt wird, im Beharrungszustand erheblich unter die Atmosphäre sinken muß; beim Auspuff hebt sich die Spannung allerdings auf 1 at; jedoch treten im Zylinder während der Expansion unnötig tiefe Temperaturen auf und die Schleife (in Fig. 181 schraffiert) bedeutet einen Arbeitsverlust.

Um diese Übelstände zu vermeiden, kann man den Anlauf mit erhöhter Anfangsspannung vor sich gehen lassen, so daß die Endspannung der Expansion bei gleichzeitig vergrößerter Füllung des Motors höher wird und trotzdem die nötige Anlauf-Auspufftemperatur erreicht wird. Der Motor erhält dann kleinere Abmessungen, die beim Dauerbetrieb ein richtiges Arbeiten ermöglichen.

Das Claudesche Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Verflüssigung mit verhältnismäßig niedrigen Druckluftspannungen erreicht wird und vermeidet damit die größte Schwierigkeit des „idealen“ Verflüssigungsvorgangs, Abschn. 70.

Wesentliche Fortschritte sind von Claude später durch Anwendung zweistufiger Expansionsmotoren mit Zwischenverflüssigung der Luft erzielt worden (Verbundverflüssigung nach Claude[1]).

---

[1]) Vgl. Kolbe-Claude, S. 130.

72. Das Verflüssigungsverfahren nach Linde.

a) Einleitung. Die sehr tiefen, zur Verflüssigung der Gase nötigen Temperaturen erreichte Linde durch Anwendung des Thomson-Jouleschen Kühleffekts bei der Drosselung dieser Körper, in Verbindung mit einem Gegenstromkühler, durch den das erstmals von Siemens zur Erzielung beliebig tiefer Temperaturen vorgeschlagene Regenerativ-Prinzip seine Verwirklichung fand.

Der Drossel-Effekt (Abschn. 11) besteht bekanntlich darin, daß unter hohem Druck ausströmendes Gas, nachdem es sich bei dem niedrigen Drucke wieder beruhigt hat, eine bleibende Abkühlung zeigt, die im Verhältnis zu dem vorübergehenden, dem Druckabfall bis zur Drosselstelle entsprechenden Temperatursturz[1]) allerdings sehr klein ist.

Für geringe Druckunterschiede wird die elementare Drossel-Abkühlung

$$dT = \alpha\, dp, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

worin nach Abschn. 11 der Drosselungskoeffizient α eine von der Temperatur und dem Druck abhängige Größe besitzt. Eine Übersicht über das Verhalten des Drosselkoeffizienten im ganzen Gebiet gewähren die in Abschn. 13—15 auf Grund der van der Waalsschen Zustandsgleichung angestellten Berechnungen und die hiernach gezeichnete Fig. 47 und 48, sowie Fig. 43 mit den Münchener Werten von α für Luft.

Über die Drossel-Abkühlungen für endliche, beliebig große Druckunterschiede und für die verschiedensten Gase im ganzen Gebiet bis zur Sättigungsgrenze gibt die graphische Tafel II Aufschluß. Die Ordinaten in dieser Tafel sind die reduzierten, d. h. mit der absoluten kritischen Temperatur dividierten Temperaturen $\mathfrak{t} = T/T_k$, die Abszissen die reduzierten Volumina $\mathfrak{v} = v/v_k$. Die schief von unten nach rechts oben durchlaufenden Kurven sind solche gleichen (reduzierten) Druckes $\mathfrak{p} = p/p_k$, dessen jeweiliger Wert den Kurven beigeschrieben ist. Die mehr wagrechten Kurven sind Drosselkurven. Geht man einer solchen Kurve entlang von oben nach unten, so geben ihre Schnittpunkte mit den Druckkurven an, wie tief bei der Drosselung der Druck gefallen ist und die Ordinaten-Änderung ist die Abkühlung $\Delta\mathfrak{t}$ infolge dieser Drosselung, gemessen als reduzierte Temperatur. Für einen bestimmten Stoff mit bekannten kritischen Werten p_k, T_k wird die wirkliche Abkühlung

$$\Delta T = \Delta\mathfrak{t} \cdot T_k$$

---

[1]) Dieser tritt in der Drosselstelle selbst an dem Ort der größten Ausströmgeschwindigkeit auf und kann als Abkühlung bei der adiabatischen Ausdehnung berechnet werden. Er verschwindet wieder mit der Vernichtung der Geschwindigkeit. Wird ein Teil der Strömungsgeschwindigkeit beibehalten, so bleibt auch eine Abkühlung zurück, die aber mit dem obigen Drosseleffekt nichts zu tun hat. Vgl. Bd. I, Abschn. 58.

und die zugehörige Druckänderung

$$\Delta p = \Delta \mathfrak{p} \cdot p_k,$$

wobei die Zeichen Δ endliche, beliebig große Änderungen bedeuten.

Diese Tafel soll also nicht nur für Luft, sondern auch z. B. für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff gelten, allerdings mit der Maßgabe, daß eine zahlenmäßig genauere Übereinstimmung mit den voraussichtlichen wirklichen Werten der Drossel-Abkühlung nur in gewisser Entfernung vom Sättigungsgebiet zu erwarten ist. In der Sättigungsnähe wird jedoch wenigstens grundsätzlich der Charakter der Drosselkurven nach Tafel II richtig dargestellt, denn es ist ja eine Haupteigenschaft der zugrunde liegenden van der Waalsschen Gleichung, daß sie das Gasgebiet in grundsätzlich richtiger Weise mit dem Sättigungsgebiet verbindet.

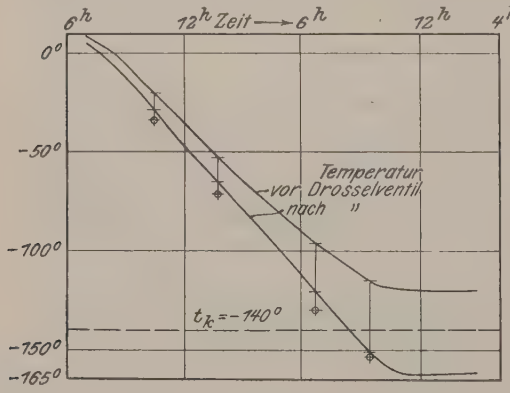


Fig. 182.

In Abschn. 13 wurde gezeigt, daß die aus der van der Waalsschen Gleichung berechenbaren Drosselkoeffizienten gut mit den Versuchswerten übereinstimmen. Für die sehr tiefen Temperaturen ermöglicht ein von Schröter veröffentlichter Versuch[1]) Lindes an einer der ersten Luftverflüssigungsmaschinen eine Prüfung, inwieweit die nach der Tafel II berechenbaren Abkühlungen mit den wahren übereinstimmen. Fig. 182 zeigt diesen Versuch. Die Ordinaten der beiden Kurven stellen gleichzeitige Temperaturen nach und vor der Drosselstelle dar; als Abszissen sind die Zeiten aufgetragen. Der Ordinaten-Unterschied zu irgendeiner Zeit gibt daher die Abkühlung infolge der Drosselung an, abzüglich eines etwaigen Kälteverlustes durch Leitung und Strahlung im Sammelgefäß. Für die Abszisse 10,5 ($10^h 30$) ist die Temperatur vor der Drosselung $-20°$, nach der Drosselung $-28°$. Die Drücke sind zu 75 und 25 at angegeben. Für diese Drücke und $T_1 = 273 - 20$ folgt nun nach Fig. 44 Abschnitt 11

$$\Delta T = 11°,$$

also erheblich mehr als $8°$, wie nach dem Versuch; ein Zeichen dafür, daß die Temperatur im Sammelgefäß durch Wärmemitteilung aus diesem beeinflußt, d. h. erhöht wird, was für die Beurteilung des folgenden wesentlich ist.

In Tafel II sind nun die den Luftdrücken 75 und 25 at entsprechenden Kurven gleichen Druckes eingetragen; wegen $p_k = 40{,}4$ at ist für 75 at $\mathfrak{p} = 75/40{,}4 = 1{,}855$, für 25 at $\mathfrak{p} = 25/40{,}4 = 0{,}620$. Eine beliebige Drosselkurve schneide diese Druckkurven in A und B, dann ist der Ordinatenunterschied dieser Punkte die Abkühlung bei der Drosselung von 75 auf 25 at, ausgedrückt als reduzierte Temperatur Δt, in Wirklichkeit also $\Delta T = T_k \cdot \Delta t$, für Luft wegen $T_k = 133$

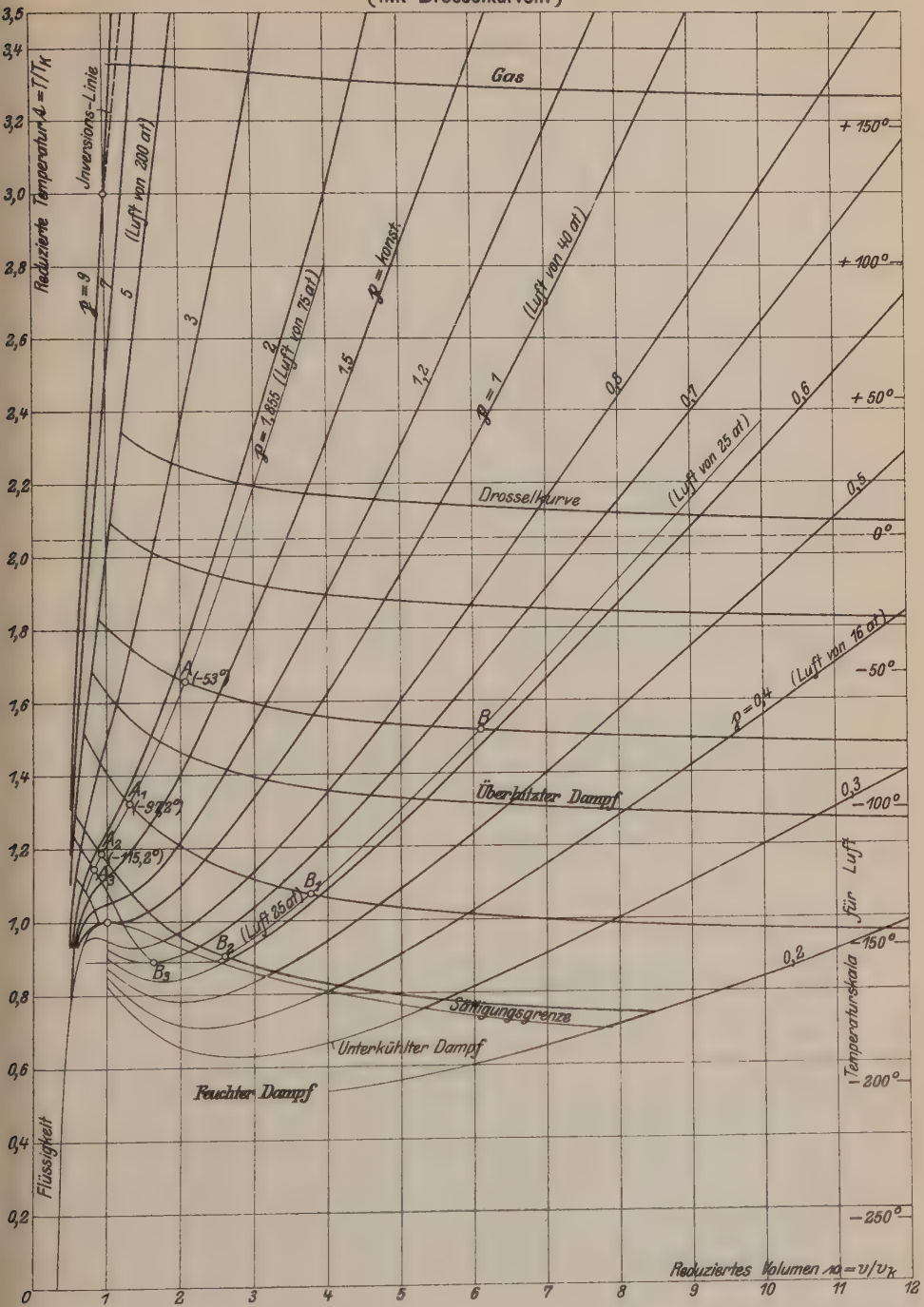
$$\Delta T = 133 \cdot \Delta t.$$

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1895.

Temperatur – Volumen – Tafel

nach van der Waals

(mit Drosselkurven.)



Verlag von Julius Springer in Berlin. Techn.-art. Anstalt von Alfred Müller in Leipzig.

Im Punkte A ist die reduzierte Temperatur $t_1 = 1{,}650$, also die wahre Temperatur für Luft $T_1 = 133 \cdot 1{,}650 = 220^0$ abs. oder $t_1 = -53^0$ C. Im Versuch tritt diese Temperatur zwischen $1^h 30$ und 2^h auf, Fig. 182.

Nach der Tafel ist nun $\Delta t = 0{,}132$, also $\Delta T = 0{,}132 \cdot 133 = 17{,}5^0$.

Nach Fig. 44, Abschn. 11 ist $\Delta T =$ rd. 16^0. Im Versuch beträgt infolge Kälteverlustes die Abkühlung nur 12^0.

Die tiefer liegende Drosselkurve $A_1 B_1$ ergibt auf dem gleichen Wege eine Temperatur bei A_1 von $-97{,}2^0$ und eine Abkühlung bis B_1 um $\Delta t = 0{,}25$, also

$$\Delta T = 0{,}25 \cdot 133 = 33{,}2^0.$$

Der Versuch zeigt dagegen nur 25^0, also um $8{,}2^0$ weniger; wieder im Sinne der Übereinstimmung mit der Rechnung, wenn durch Abkühlung $8{,}2^0$ verloren gehen.

Die noch tiefere Drosselkurve $A_2 B_2$, die gerade noch an der Sättigungsgrenze vorbeiführt, und der bei A_2 eine Temperatur von $-115{,}2^0$ entspricht, ergibt nach der Tafel $\Delta t = 0{,}28$, $\Delta T = 37{,}2$; der Versuch zeigt $36{,}5^0$, also fast ebenso viel. Hier ist zu beachten, daß um diese Zeit der Beharrungszustand in der Maschine nahezu erreicht war, so daß der geringere Temperaturverlust erklärlich wird.

Die Übereinstimmung zwischen diesem Versuch und der Rechnung könnte kaum besser sein und man kann daraus schließen, daß die nach der van der Waalsschen Gleichung berechnete Tafel II die Drosselabkühlung bei Luft bis in unmittelbare Nähe der Sättigung nicht nur qualitativ, sondern sogar quantitativ im wesentlichen richtig wiedergibt. Bezeichnend für die gute Übereinstimmung ist auch der Umstand, daß in der Tafel die Drosselkurve $A_2 B_2$ noch nicht ins Sättigungsgebiet eintritt, und an entsprechender Stelle im Versuch Fig. 182 der Beginn der Verflüssigung fast, aber noch nicht ganz erreicht ist.

Der tiefsten vor der Drosselung erreichten Temperatur von -120^0 entspricht in Tafel II Punkt A_3. Die von da ausgehende Drosselkurve schneidet die Sättigungslinie; hier tritt die Verflüssigung ein, wie auch der Versuch zeigt. Die Fortsetzung der Drosselkurve im Sättigungsgebiet ist nur schätzungsweise eingetragen; auf den erreichten Temperaturabfall ist sie ohne Einfluß. Die Endtemperatur muß die Sättigungstemperatur der Luft bei 25 at sein. Selbst diese letzte, konstant bleibende Abkühlung geht aus der Tafel noch annähernd hervor, obwohl sie zur Häfte im Gebiet der sehr nassen Dämpfe liegt. Man erhält

$$\Delta t = 0{,}26, \quad \Delta T = \text{rd. } 35^0,$$

wogegen der Versuch 41^0 ergibt.

Für Luft können die genaueren Werte der gesamten Abkühlung zwischen 200 at und 1 at, $+60^0$ und -50^0 aus Fig. 44 Abschn. 11 und Fig. 52 entnommen oder aus Gl. 11 Abschn. 14c berechnet werden.

b) Erreichung sehr tiefer Temperaturen durch wiederholte Drosselung. Die Regenerativmethode.

Durch einmalige Drosselung kann die Temperatur eines Gases auch bei Anwendung sehr großer Druckunterschiede nicht entfernt so tief erniedrigt werden, daß Sättigung erreicht würde. Tafel II zeigt, daß die Temperatur eines Gases nur etwa $1{,}2\,T_k$ sein darf, wenn bei einem Druck gleich $3\,p_k$ die Drosselkurve überhaupt die Sättigungslinie schneiden soll. Nun liegt für alle beständigen Gase die kritische Temperatur T_k sehr tief unter der gewöhnlichen Luft-

temperatur, so daß die Temperaturen $T = 1{,}2\,T_k$ für jedes dieser Gase tiefe Kältegrade sind.

Dem Regenerativprinzip, nach dem es Linde gelungen ist, diese tiefen Temperaturen durch oft wiederholte Drosselung zu erreichen, liegt der Gedanke zugrunde, die bei jeder vorangehenden Drosselung erzielte Abkühlung für die folgende Drosselung nutzbar zu machen, so daß eine „Selbststeigerung" der Abkühlung eintritt. Es sei Luft von 1 at und $t = 20^0$ C gegeben. Sie werde auf einen hohen Druck verdichtet, z. B. 100 at, und dann wieder gedrosselt auf 1 at. Man kann sich die Druckluftmenge in einem Druckspeicher A_1 denken, Fig. 183, in dem der Druck konstant auf 100 at erhalten wird; die gedrosselte Luft wird in ein zweites Gefäß A_2 geleitet, in dem in gleicher Weise der niedrige Druck aufrecht erhalten wird. Die übergeströmte Luftmenge besitzt nun im Gefäß A_2 die Temperatur $t_0 - \Delta_1 t$. Nun wird der Druckspeicher A_1 mit einer neuen, ebenso großen Druckluftmenge aufgeladen. Vor ihrem Eintritt wird aber diese Druckluft in wärmeleitende Verbindung mit der abgekühlten Niederdruckmenge gebracht. Dies kann so geschehen, daß der nach Öffnung eines Verschlusses niedergehende Belastungskolben von A_2 die unter ihm befindliche abgekühlte Gasmenge durch eine Leitung hinausschiebt, in deren Innerem sich die engere Preßluftleitung befindet, wie Fig. 183 zeigt. Sind nun die beiden Strömungsrichtungen entgegengesetzt, so ist es bei hinreichender Länge der Röhren möglich, daß die beiden Gasmengen die Temperaturen fast vollständig austauschen derart, daß die neue Preßluft nahezu mit der Temperatur $t_0 - \Delta_1 t$ in den Akkumulator A_1 einströmt und die Niederdruckluft am anderen Ende nahezu mit der ursprünglichen Temperatur t_0 der frischen Preßluft austritt.

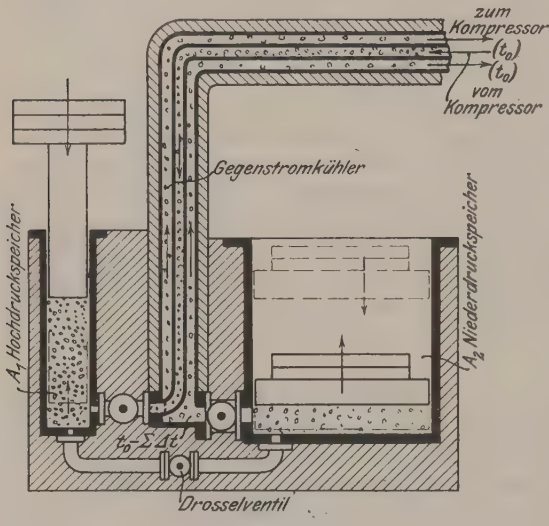


Fig. 183.

Da nun die neue Preßluftfüllung in A_1 die tiefere Temperatur $t_0 - \Delta_1 t$ besitzt, so nimmt sie nach ihrer Drosselung als Niederdruckluft die Temperatur $t_0 - \Delta_1 t - \Delta_2 t$ an. Läßt man diese unter dem Niederdruckkolben befindliche Luft wieder ausströmen, so gibt sie im Gegenstromkühler ihre Kälte an die neue Preßluft von der

Temperatur t_0 ab, die also mit der Temperatur $t_0 - \Delta_1 t - \Delta_2 t$ in A_1 eintritt. Wird diese Preßluft wieder gedrosselt, so nimmt sie in A_2 die Temperatur an $t_0 - \Delta_0 t - \Delta_2 t - \Delta_3 t$. So kann der Vorgang beliebig oft wiederholt werden und man erhält beliebig tiefe Temperaturen, die nur dadurch begrenzt werden, daß das jeweilige Arbeitsgas in den Sättigungszustand eintritt.

Anstatt den Hochdruckspeicher jeweils bis zu einer bestimmten Grenze zu entleeren und den Niederdruckspeicher entsprechend zu füllen, kann man auch ohne Unterbrechungen arbeiten. Man führt Druckgas aus dem Kompressor in gleichförmigem Strome nach A_1 und läßt das entspannte Gas gleichförmig ausströmen. Je länger die Strömung andauert, um so tiefer sinkt die Temperatur in beiden Druckspeichern. Im Niederdruckspeicher ist sie stets um die jeweilige Drosselabkühlung niedriger als im Hochdruckspeicher. Das allmähliche Sinken beider Temperaturen mit der Zeit zeigt sehr anschaulich Fig. 182.

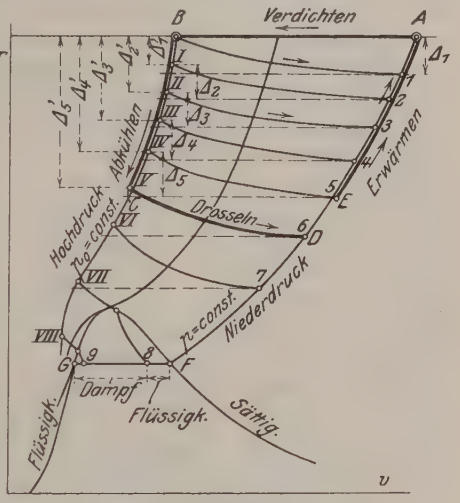


Fig. 184.

Zufuhr frischer Luft. Da die in der Vorrichtung zirkulierenden Gasmengen zwischen dem Ende des Gegenstromkühlers und der Drosselstelle immer kälter werden, so wird ihr Rauminhalt bei gleichem Druck kleiner und beide Kolben A_1 und A_2 müssen mit zunehmender Abkühlung niedersinken. In Wirklichkeit, wo die belasteten Kolben, die für unveränderlichen Druck sorgen, nicht vorhanden sind, muß der Druck durch Zufuhr neuer Druckgasmengen aufrechterhalten werden, und zwar nicht erst von dem Zeitpunkt an, wo die Verflüssigung beginnt. Dadurch erst werden die Druckspeicher, die Veranlassung zu Kälte- und Undichtigkeitsverlusten geben würden, entbehrlich.

Im Volumen-Temperaturdiagramm wird der fortschreitende Abkühlungsvorgang nach Fig. 184 dargestellt. AB ist die isothermische Verdichtung, die nach jeder Drosselung wiederholt wird. $B1$ ist die erste Drosselung, durch welche die Temperatur um Δ_1 erniedrigt wird. Auf dem Weg durch den Gegenstromkühler erwärmt sich die Niederdruckluft wieder um Δ_1. Strecke $1A$, während die Hochdruckluft um Δ_1' abgekühlt wird, Strecke BI. Δ_1' wird im allgemeinen etwas kleiner sein als Δ_1, weil die spezifische Wärme bei dem hohen Druck größer ist als bei dem niedrigen und die Bedingung erfüllt sein muß

$$c_p \cdot \Delta_1 = c_{p_0} \cdot \Delta_1'.$$

Darauf folgt die zweite Drosselung I 2, durch welche die Temperatur gegenüber I um Δ_2 erniedrigt wird. Die Niederdruckluft ist jetzt um $\Delta_1' + \Delta_2$ abgekühlt, erwärmt sich im Kühler auf die Anfangstemperatur der neuen Druckluft und kühlt diese um Δ_2' ab, wobei wegen

$$c_p(\Delta_1' + \Delta_2) = c_{p_0} \cdot \Delta_2'$$

$$\Delta_2' = \frac{c_p}{c_{p_0}} \cdot (\Delta_1' + \Delta_2) < \Delta_1' + \Delta_2 .$$

Nun folgt die dritte Drosselung II 3 usw. Der Linienzug $EABCD$ stellt den Vorgang in einer beliebigen Zwischenzeit dar. EA ist die Erwärmung der Niederdruckluft im Gegenstromkühler auf Anfangstemperatur, AB die darauffolgende Kompression, BC die Abkühlung der Hochdruckluft, CD die Drosselung.

Schließlich schneidet eine Drosselkurve, in Fig. 184 die Kurve VII, die Grenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes und endigt auf der Sättigungsgeraden, d. h. bei der zur Niederdruckspannung gehörigen Siedetemperatur, Punkt 8. Die Strecke $8F$ stellt in ihrem Verhältnis zu FG den Flüssigkeitsgehalt des feuchten Dampfes dar. Ein weiterer Kreislauf, wobei sich die Niederdruckluft auf der Strecke $8FDA$ unter Wiederverdampfung der Flüssigkeit erwärmt und die Hochdruckluft auf der Strecke B VIII bis in die Nähe der Sättigungstemperatur abkühlt, endigt mit der letzten Drosselung, Strecke VIII 9, im Punkte 9, wo fast reine Flüssigkeit vorliegt. Nun ist die Verflüssigung erreicht und der Vorgang auch zu Ende. Ein weiteres Sinken der Temperatur ist nicht möglich.

Mechanische Arbeit beim Anlauf. Der obigen Entwicklung liegt der Prozeß nach Fig. 183 zugrunde, wobei mit sinkender Temperatur keine neue Luft in die Vorrichtung eintritt, sondern immer die gleiche Luftmenge zirkuliert und ein Luftgewicht verflüssigt wird gleich dem zu Anfang im Hochdruckspeicher enthaltenen. Beträgt dieses Gewicht 1 kg, so ist die zur Herstellung von 1 kg flüssiger Luft aufgewendete mechanische Arbeit das sovielfache der einmaligen Kompressorarbeit für 1 kg gasförmige Luft, als Kreisläufe nötig waren, um die Verflüssigung zu erreichen; bei n Kreisläufen also

$$L = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_0}{p} .$$

Die bei einem Kreislauf aufgewendete Arbeit

$$RT \ln \frac{p_0}{p}$$

ist um so kleiner, je kleiner das Verhältnis p_0/p der Drücke ist. Die Zahl der Kreisläufe ist um so kleiner, je größer der Unterschied $p_0 - p$ der Drücke ist. Der gesamte Arbeitsaufwand L wird also um so kleiner, je kleiner bei angenommenem Druckunterschied das Druckverhältnis ist, wie Linde erkannt hat.

Hat man z. B. $p_0 - p = 100$ at, so wird mit $p = 1$, $p_0 = 101$, $p_0/p = 101$, $\log p_0/p \cong 2$. Wählt man dagegen $p = 25$ als untere Druckgrenze, so wird der obere Druck $p_0 = 125$, $p_0/p = 125/25 = 5$, $\log p_0/p \cong 0{,}7$. Der Arbeitsaufwand ist daher im letzteren Falle beiläufig nur $0{,}7/2 = 0{,}35$ mal so groß wie im ersten. Die neueren Lindeschen Maschinen arbeiten mit etwa 200 at oberem, 16 at unterem Druck, also $p_0/p = 12{,}5$.

Der obere Druck p_0 muß übrigens auf alle Fälle größer als der kritische Druck sein, da Drosselkurven, die auf der Sättigungsgrenze entspringen, ins Überhitzungsgebiet laufen; ebenso Drosselkurven, die mit feuchtem Dampf beginnen (Abschn. 58, Bd. I). Nur in Nähe des kritischen Punktes verlaufen die Drosselkurven, die vom Dampfzweig der Grenzkurve ausgehen, zunächst im Gebiete zunehmender Feuchtigkeit, wie z. B. auch aus der *JS*-Tafel für Wasserdampf hervorgeht (Anhang). Der untere Druck p muß selbstverständlich kleiner als der kritische sein.

In Wirklichkeit ist die Zahl der Kreisläufe bis zur Erreichung einer bestimmten Temperatur viel größer, als nach der obigen Berechnungsweise, die von Kälteverlusten absieht. Da die Metallmassen des Gegenstromkühlers auf alle Fälle ein vielfaches der darin zirkulierenden Gasmasse wiegen, so geht von der Kälteleistung jedes Einzelkreislaufs ein großer Teil, im Anfang alles, an diese Massen über. Dadurch wird die „Anlaufzeit“ und die für den Anlauf nötige Arbeitsleistung gegenüber den idealen Beträgen vervielfacht.

c) Die Verflüssigung im Beharrungszustand der Lindeschen Maschine.

Nachdem beim Anlauf der Maschine der Zustand erreicht ist, wo die Verflüssigung eintritt, scheidet sich nach dem Durchgang durch das Drosselventil ein Teil der Massen als Flüssigkeit ab und wird als Endprodukt dem Prozeß entzogen. Die durch den Gegenstromkühler zurückfließenden Massen, die als Kälteträger wirken, sind um diesen Bruchteil kleiner als die durch das innere Rohr des Kühlers zum Drosselventil hinströmenden Massen, die abgekühlt werden müssen. Es frägt sich nun, wie groß der abgeschiedene Bruchteil sein darf, damit ein Beharrungszustand möglich ist, und bei welchen Temperaturen vor und nach der Drosselung dieser Zustand eintritt. Daß im Beharrungszustand in gleichen Zeiten gleiche gasförmige Frischluftmengen eingeführt, wie Flüssigkeitsmengen abgeleitet werden, ist selbstverständlich.

Angenommen, es stelle in dem Wärmediagramm Fig. 185 der Linienzug CDF die unbekannte Drosselkurve dar, die dem Beharrungszustand entspricht, so daß also T_1 die unveränderliche (unbekannte) Temperatur vor dem Drosselventil, T diejenige nach dem Drosselventil sei, die letztere identisch mit der Siedetemperatur beim unteren Druck p. Der Endpunkt F der Drosselkurve stellt den Zustand dar, in dem sich die gedrosselte Masse, nachdem sie sich beruhigt hat, in dem Raum nach dem Drosselventil befindet. Das Verhältnis der Strecken FH und EH gibt an, welcher Bruchteil y dieser Masse flüssig ist, während $EF/EH = 1 - y$ den noch dampfförmigen Gewichtsanteil darstellt (Bd. I, Abschn. 48).

Man könnte nun annehmen, daß der ganze flüssige Anteil y ausgeschieden werde und nur der dampfförmige Anteil durch den Gegenstromkühler zurückströme. Allgemeiner und auch richtiger ist aber die Annahme, daß der zurückströmende Dampf feucht sei,

also ein Bruchteil x der bereits gebildeten Flüssigkeit y wieder mit fortgeführt und verdampft werde. Dann verbleibt als flüssiger Rest noch die Menge $y - xy = y(1-x)$, die aus dem Prozeß ausscheidet, während durch den Gegenstromkühler die Flüssigkeitsmenge xy und die Dampfmenge $1-y$ zurückströmen.

Mit r als Verdampfungswärme bei der Temperatur T und c_{p_m} als mittlerer spez. Wärme des Dampfes zwischen der Sättigungstemperatur T und der Frischlufttemperatur T_0 kann nun diese „Rückluft" folgende Wärmemengen im Gegenstromkühler, Strecke FHA, aufnehmen: in ihrem flüssigen Teil $xy \cdot r$ bis zur Sättigungsgrenze, Strecke FH, und weiter die Überhitzungswärme

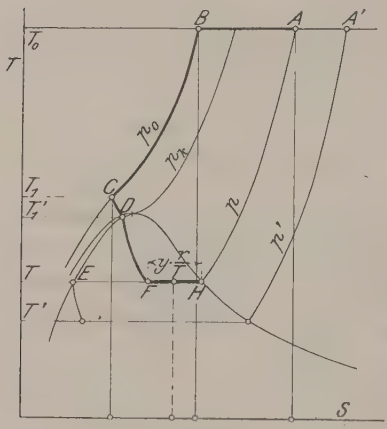


Fig. 185.

$$xy \cdot c_{p_m}(T_0 - T)$$

von der Sättigungsgrenze bis zum Frischluftzustand, Strecke HA; in ihrem dampfförmigen Teil

$$(1-y) \cdot c_{p_m} \cdot (T_0 - T);$$

im ganzen also

$$xyr + c_{p_m} \cdot (T_0 - T) \cdot (1 - y + xy).$$

Die Wärmemenge, die andererseits der dem Drosselventil zuströmenden Hochdruckluft von 1 kg im Gegenstromkühler entzogen werden muß, damit diese aus dem Zustand B Fig. 185 nach C gelangt, ist

$$c_{p0_m} \cdot (T_0 - T_1),$$

mit c_{p0_m} als spez. Wärme beim oberen Druck p_0 zwischen den Temperaturen T_0 und T_1. Beide Wärmemengen müssen bei vollkommener Wirkung des Gegenstromkühlers und Vermeidung von Wärmeverlusten gleich sein, also

$$xyr + c_{p_m}(T_0 - T)(1 - y + xy) = c_{p0_m}(T_0 - T_1) \quad . \quad (1)$$

Der Wert von y ist hierin als Endzustand der Drosselung durch den Anfangszustand, d. h. den Druck und die Temperatur bei C und den Enddruck p bei F bestimmt. Nun tritt die Drosselkurve erst bei D in das Sattdampfgebiet ein. Wird die Lage diesos Punktes zunächst als bekannt angenommen, so gilt nach den Regeln Bd. I, Abschn. 58 über die Drosselung von Flüssigkeiten (falls D links vom kritischen Punkt liegt)

$$1 - y = \frac{q_1' - q}{r} + \frac{A(p_1' - p)}{r}\sigma$$

mit q_1' und q als Flüssigkeitswärmen bei D und E, r als Verdampfungswärme beim unteren Druck p. Das zweite Glied spielt hierin

immer eine untergeordnete Rolle; im ersten Glied setzen wir, um eine Lösung der Aufgabe zu ermöglichen

$$q_1' - q = c \cdot (T_1' - T)$$

mit c als mittlerer spez. Wärme der Flüssigkeit zwischen den Temperaturen T_1' und T. Dann wird

$$1 - y = \frac{c \cdot (T_1' - T)}{r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

eine Beziehung, die ausdrückt, daß die zur Verdampfung der Menge $1 - y$ bei der Drosselung aufgewendete Wärme $r(1 - y)$ gleich der Abnahme der inneren Wärme der Flüssigkeit $c(T_1' - T_1)$ ist.

Nun wird die Temperatur T_1' im allgemeinen in der Nähe der kritischen Temperatur liegen und sich von dieser wenig unterscheiden. Setzt man daher $T_1' \simeq T_k$, so überschätzt man $1 - y$ oder unterschätzt die gebildete Flüssigkeitsmenge y nur wenig. Unter dem Vorbehalt, daß die Lösung die Annahme $T_1' = T_k$ annähernd bestätigen muß, setzen wir daher

$$1 - y = \frac{c \cdot (T_k - T)}{r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2a)$$

Da hiernach y bekannt ist, nämlich

$$y = 1 - \frac{c\,(T_k - T)}{r} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2b)$$

so folgt aus Gl. 1 der Wert der unbekannten Temperatur T_1 vor dem Drosselventil

$$T_1 = T_0 - \frac{x\,y\,r}{c_{p0_m}} - \frac{c_{p_m}}{c_{p0_m}} (T_0 - T)(1 - y + x\,y)$$

oder

$$T_1 - T = \left(1 - \frac{c_{p_m}}{c_{p0_m}}\right)(T_0 - T) + \frac{y}{c_{p0_m}} \cdot [c_{p_m}(T_0 - T)(1 - x) - x\,r] \quad (3)$$

Die zahlenmäßige Auswertung stellt bei der Unsicherheit der physikalischen Grundlagen, insbesondere der spezifischen Wärmen c_{p0_m} des Gases bei sehr hohen Drücken und der Flüssigkeit (c) nur eine Schätzung dar.

Wählt man als oberen Druck $p_0 = 75$, als unteren $p = 1$ at, $T_0 = 273$ abs. $= 0\,^0$ C als obere Temperatur, so ist die untere Temperatur $T = 82\,^0$ abs. und $r \simeq 50$ (Nebenfigur Fig. 180). Ferner kann etwa $c_{p_m} = 0{,}245$, $c_{p0_m} = 0{,}4$, $c = 0{,}4$ gesetzt werden.

Dann folgt aus Gl. 2b mit $T_k = 133$

$$y = 1 - \frac{0{,}4 \cdot (133 - 82)}{50} \simeq 0{,}6$$

und aus Gl. 3

$$T_1 - T = \left(1 - \frac{0{,}245}{0{,}4}\right)(273 - 82) + \frac{0{,}6}{0{,}4} \cdot [0{,}245 \cdot (273 - 82)(1 - x) - x \cdot 50]$$

$$T_1 - T = 74 + 1{,}5\,(46{,}8 - 96{,}8\,x) = 144{,}3 - 145{,}2\,x\,.$$

Mit $x = 0$ (keine Wiederverdampfung) würde

$$T_1 - T = 144{,}3\,, \quad T_1 = 82 + 144{,}3 = 226{,}3 = -46{,}7^0.$$

Das ist ein unmögliches Ergebnis, da hiermit die letzte Drosselkurve weit ins Gasgebiet fällt. Ohne Wiederverdampfung eines Teiles der gebildeten Flüssigkeit ist also ein Beharrungszustand mit Verflüssigung nicht möglich.

Je größer der wiederverdampfte Bruchteil x gewählt wird, um so tiefer rückt die Temperatur T_1. Soll z. B. $T_1 = 1{,}15\ T_k$ werden, wie bei der in Tafel II von A_3 ausgehenden Drosselkurve, so muß sein

$$1{,}15 \cdot 133 - 82 = 144{,}3 - 145{,}2\,x$$
$$x = 0{,}5\,,$$

d. h. die Hälfte der nach der Drosselung vorhandenen Flüssigkeit muß wiederverdampft werden.

Mit $T_1 = 1{,}1\ T_k$ tritt nach Taf. II die Drosselkurve durch den kritischen Punkt ins Sättigungsgebiet; dafür wird

$$x = 0{,}55\,.$$

Hiermit sind die Rechnungsgrundlagen insofern am besten erfüllt, als die Annahme $T_1' = T_k$ zutrifft und auch $y = 0{,}6$ einen möglichen Wert darstellt. Man kann hiernach schließen, daß außer dem Dampf noch reichlich die Hälfte der Flüssigkeit durch den Gegenstromapparat zurückgeführt werden muß, wenn ein Beharrungszustand eintreten soll. Die gewonnene Flüssigkeit (von 1 at) wäre hiermit

$$y\,(1 - x) = 0{,}6 \cdot 0{,}55 = 0{,}33\,,$$

also rd. $^1/_3$ der in der gleichen Zeit vom Kompressor verarbeiteten, der Drosselstelle zuströmenden Druckluft, während $^2/_3$ durch den Gegenstromapparat zurückströmen.

Der **Arbeitsbedarf** im Beharrungszustand ist die Summe der Betriebsarbeiten beider Kompressoren (vgl. unten). Für 1 kg geförderter Luft beträgt die Arbeit des Hochdruckkompressors

$$R\,T_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p}\,,$$

die des Niederdruckkompressors

$$R\,T_0 \cdot \ln \frac{p}{p'}\,.$$

Da nun von jedem kg der durch den Hochdruckkompressor gehenden Luft $y\,(1 - x)$ kg verflüssigt werden, so ist der Arbeitsaufwand in diesem Kompressor, gerechnet für 1 kg flüssige Luft

$$L_H = \frac{1}{y\,(1 - x)}\,R\,T_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p'}\,.$$

Im Niederdruckkompressor wird nur so viel Luft verdichtet, als verflüssigt wird; also ist die Niederdruckarbeit für 1 kg flüssige Luft

$$L_N = R\,T_0 \cdot \ln \frac{p}{p'}\,.$$

Somit ist der gesamte Arbeitsbedarf für 1 kg flüssige Luft, Verluste nicht mitgerechnet,

$$L = L_H + L_N\,,$$

also in Cal.

$$AL = 2{,}303\, ART_0 \left[\frac{1}{y(1-x)} \cdot \log \frac{p_0}{p} + \log \frac{p}{p'} \right] \quad . \quad . \quad (4)$$

oder in PS für 1 kg stündlich verflüssigte Luft

$$N = \frac{AL}{632} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Ist $p = p'$ und daher kein Niederdruckkompressor vorhanden, so wird $\log p/p' = 0$.

Im obigen Beispiel mit $p_0 = 75$, $p = p' = 1$ wird mit $y = 0{,}6$, $x = 0{,}55$, $T_0 = 273$

$$AL = \frac{2{,}303 \cdot 29{,}27 \cdot 273}{427} \cdot \frac{1}{0{,}6 \cdot 0{,}45} \cdot \log 75$$

$$= 300 \text{ Cal.},$$

oder $N = 0{,}48$ PS.

Vorkühlung.

Der Arbeitsbedarf für die Verflüssigung wird um so kleiner, je tiefer die Temperatur ist, mit der die Hochdruckluft in den Verflüssiger eintritt, weil der kälteren Luft weniger Wärme entzogen werden muß und die Drosselungsabkühlung beim gleichen Druckunterschied mit dem Quadrat der Anfangstemperatur wächst. Kühlt man nun die Luft, die stets bei atmosphärischer Temperatur zur Verfügung steht, z. B. mittels einer Ammoniak-Kältemaschine vor, die der Luft ihren Wärmeinhalt zwischen etwa $+15^0$ und -30^0 mit einem wesentlich kleineren Arbeitsaufwand zu entziehen vermag, als der Drosselverflüssiger, so kann man eine wesentliche Ersparnis an Arbeit erzielen.

Das Hochdruckverfahren nach Linde. Die atmosphärische Luft oder andere Gase, die verflüssigt werden sollen, stehen in der Regel unter atmosphärischem Druck zur Verfügung. Dieser Druck bildet also die untere Druckgrenze des Vorgangs. Nun wurde schon oben gezeigt, daß der Verflüssigungsvorgang günstiger, d. h. mit kleinerem Arbeitsverbrauch verläuft, wenn bei gegebenem Druckunterschied der Drosselung das Verhältnis der Drücke möglichst klein ist. Dies führt zu der Forderung, den eigentlichen Verflüssigungsvorgang bei höherem als atmosphärischem Druck vorzunehmen, wie schon bei der ersten Lindeschen Maschine mit 75 at oberem und 25 at unterem Druck. Dann muß im Beharrungszustand eine Luftmenge gleich derjenigen, die verflüssigt wird, in gleicher Zeit von 1 auf 25 at verdichtet werden, wozu ein Kompressor, in Fig. 186 als Niederdruckkompressor bezeichnet, nötig ist. Ein zweiter Kompressor, der Hochdruckkompressor, hat nicht nur die zu verflüssigende Luftmenge von 25 auf 75 at zu verdichten, sondern außerdem die größere Luftmenge von 25 at, die aus dem Verflüssigungsraum durch den Gegenstromapparat zurückkehrt. Nun steht aber die flüssige Luft unter einem Druck gleich dem Förderdruck des Niederdruckkompressors und besitzt die Siedetemperatur für diesen Druck. Beim Ablassen an die Atmosphäre verdampft

daher ein Teil dieser flüssigen Luft wieder, wodurch der Gewinn an flüssigem Produkt um so mehr herabgesetzt wird, je höher sein Druck ursprünglich war[1]). Nun führt Linde diesen Dampf, um seine Kälte nutzbar zu machen, in einer dritten Spirale durch den Gegenstromkühler zurück, wo sie sich bis zum Austritt annähernd auf Frischlufttemperatur erwärmt. Das Verfahren verläuft dann nach dem Schema der Fig. 186.

Der Hochdruckkompressor fördert Luft von 200 at durch das innerste Rohr des Gegenstromkühlers zum Drosselventil V_1, durch das sie bis auf 16 at entspannt in den Raum zwischen den

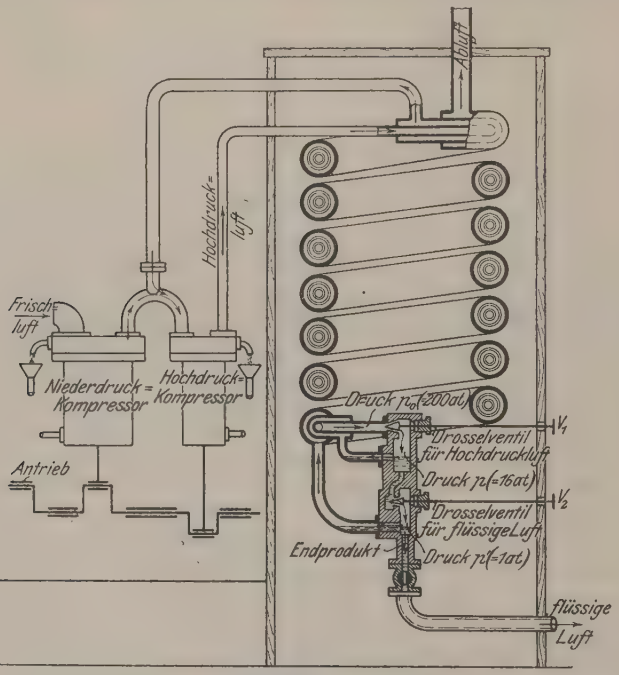


Fig. 186.

Ventilen V_1 und V_2 gelangt. Aus diesem Raum kehrt der bei der Drosselung durch V_1 nicht verflüssigte Teil der Hochdruckluft und ein Teil der Flüssigkeit durch das mittlere Rohr des Gegenstromkühlers zum Saugstutzen des Hochdruckkompressors zurück. Der Niederdruckkompressor fördert so viel Luft aus der Atmosphäre mit 16 at zum Saugstutzen des Hochdruckkompressors, als aus dem Verflüssigungsraum nicht wieder zurückkehrt, so daß der Hochdruckkompressor im Beharrungszustand immer die gleiche Luftmenge fördert. Die nicht zurückkehrende flüssige Luft wird durch das Drossel-

[1]) Vgl. dieselbe Erscheinung bei dem Verfahren nach Claude, Abschn. 71.

ventil V_2 auf atmosphärischen Druck entspannt und, soweit sie dabei nicht verdampft, einem Sammelgefäß oder ihrem sonstigen Verwendungszweck zugeführt. Der dampfförmige Teil dagegen fließt durch das äußere Rohr des Gegenstromkühlers zurück und tritt am Ende desselben ins Freie aus.

Bemerkung. Über den wirklichen Arbeitsverbrauch von Luftverflüssigungsmaschinen werden von C. Linde folgende Angaben gemacht (Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1900, S. 69): In den kleinsten Vorrichtungen kann nahezu 1 kg flüssige Luft mit 3 PS-Stunden gewonnen werden. Eine große Verflüssigungsmaschine für 50 kg stündl. Luft brauchte nicht ganz 2 PS-Stunden für 1 kg. Von der weiteren Vervollkommnung könne erwartet werden, daß der Arbeitsverbrauch auf 1,5 PS-Stunden herabsinke. Es erscheine nicht unmöglich, ihn bis auf 1 PS herabzumindern. Nach R. Linde (Z. f. Kälteindustrie 1911, S. 132) ist zur Herstellung von 1 l flüssiger Luft bei Temperaturen bis -193^0 mindestens 1 PS-Stunde nötig.

Den außerordentlichen Nutzen der Vorkühlung und des abgestuften Hochdruckkreislaufs zeigt die folgende Zusammenstellung. Nach R. Linde[1]) werden zur Herstellung von 1 kg flüssiger Luft gebraucht (im wirklichen Betrieb) bei einstufiger Entspannung von 200 at auf 1 at,

bei	$+15^0$	0^0	-15^0	-30^0	-45^0	Eintrittstemp.
	3,45	3,00	2,60	2,27	2,00	PS-Stunden,

dagegen bei zweistufiger Entspannung von 200 auf 50 at und von 50 auf 1 at

1,95	1,73	1,55	1,36	1,21	PS-Stunden,

wobei der Arbeitsverbrauch für die Vorkühlung eingerechnet ist.

In unserem oben berechneten Beispiel, dessen Druckverhältnisse erheblich ungünstiger liegen als bei den neuen Lindeschen Maschinen, ergaben sich 0,48 PS-Stunden für 1 kg, ohne alle Kälteverluste. Das Hochdruckverfahren würde auf einen noch kleineren Wert führen. Darnach würden die Lindeschen Maschinen ein Güteverhältnis bis höchstens 40 v. H. erreichen.

Nach Ewing, Die mechanische Kälteerzeugung, S. 163, sollen die Claudeschen Maschinen einen Arbeitsbedarf von 1,5 bis 1,2 PS-Stunden für 1 l flüssige Luft besitzen, also ungefähr so viel wie die neuen Lindeschen Maschinen. In unserem Beispiel Abschn. 71 ergab sich für das Claudesche Verfahren ein verlustfreier Arbeitsbedarf von 0,4 PS-Stunden, so daß der Gütegrad der Maschine höchstens 33 v. H. erreichen würde. Nach Claude[2]) werden bei einstufiger Entspannung mit 1 PS-Stunde 0,7 l flüssige Luft, bei zweistufiger Entspannung und Verflüssigung 0,85 l erzielt. Dies entspricht einem Arbeitsbedarf von 1,4 bis 1,17 PS-Stunden für 1 l und daher auch für 1 kg flüssige Luft, da 1 l flüssige Luft 1 kg wiegt. Das Güteverhältnis würde hiernach $0{,}4/1{,}4 = 0{,}29$ bis $0{,}4/1{,}17 = 0{,}34$ betragen. Diese Zahlen müssen aber unter allem Vorbehalt betrachtet werden, da weder die genaueren Verhältnisse bei den Verbrauchsversuchen bekannt, noch auch die physikalischen Grundzahlen der Rechnung sicher genug sind.

73. Die Trennung von Gasgemischen.

Unter Trennung oder Entmischung eines aus zwei oder mehreren Gasen bestehenden Gasgemisches versteht man die Darstellung eines Gemischebestandteils oder mehrerer derselben im reinen, unvermischten gasförmigen Zustand. Eine der wichtigsten hierher gehörigen Aufgaben ist die Gewinnung von reinem Sauerstoff und Stickstoff aus der atmosphärischen Luft. So einfach es nun nach den Darlegungen in Abschn. 24 erscheinen könnte, diese Aufgabe

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1921, S. 1357.
[2]) Kolbe-Claude, S. 123 u. 130.

mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden zu lösen, so schwierig stellt sich ihre Lösung in der Wirklichkeit heraus, weil es halbdurchlässige Wände der erforderlichen Art im allgemeinen nicht gibt. Immerhin kann aber aus den dortigen Darlegungen entnommen werden, daß auch mittels des theoretisch möglichst günstigen Trennungsverfahrens eine Trennung von Gasgemischen ohne Arbeitsaufwand nicht möglich ist. Für eine Gasmenge von V cbm mit einem Gesamtdruck von p kg/qm und v', v'' als Raumanteilen der Einzelgase in der Mischung ist dieser Arbeitsaufwand

$$L = -2{,}303 \cdot p \cdot V \cdot [v' \cdot \log v' + v'' \log v''], \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

also ebenso groß wie die Arbeit, die erforderlich ist um die Einzelgase von ihren Teildrücken, die sie in der Mischung besitzen, isothermisch auf den Gesamtdruck zu verdichten.

Für 1 cbm Luft mit einem Sauerstoffgehalt $v' = 0{,}21$ und einem Stickstoffgehalt $v'' = 0{,}79$ wäre nach Gl. 1, für $p = 10000$ kg/qm $= 1$ at, $L = 5150$ m kg.

Dabei würden 0,21 cbm O_2 und 0,79 cbm N_2 von je 1 at Druck gewonnen. Mit einem Arbeitsaufwand von 1 PS-Stunde $= 270000$ mkg würden also 10,6 cbm O_2 und gleichzeitig 40 cbm N_2 gewonnen werden können. Vorweg sei bemerkt, daß die praktisch auf anderen Wegen erzielten Mengen sehr viel kleiner sind. Bei kleineren und nicht so vollkommenen Anlagen gewinnt man mit 1 PSSt. nur etwa $^2/_3$ bis $^1/_2$ cbm O_2 bzw. 2 bis 3 cbm N_2, bei großen und möglichst vollkommenen Anlagen 0,8 bis 1 cbm O_2 bzw. 3 bis 4 cbm N_2[1]).

Eine praktische Möglichkeit der Trennung von 2 Gasen ergibt z. B. die bekannte Tatsache, daß verschiedene Gase von einer und derselben Flüssigkeit in ganz verschiedenem Maße absorbiert werden (Bd. I, Abschn. 110 und 111). Kalilauge absorbiert z. B. die Kohlensäure in sehr großen Mengen, die Luft dagegen nicht. Im Orsat-Apparat dient daher die Kalilauge zur Trennung der Kohlensäure in den Rauchgasen von dem Stickstoff und Sauerstoff. Man könnte also aus solchen Rauchgasen, die nur wenig oder keinen Sauerstoff enthalten, reinen Stickstoff gewinnen, indem man die Kohlensäure durch Kalilauge wie im Orsat-Apparat absorbierte. Jedoch fallen bei der Verarbeitung großer Mengen die wirtschaftlichen Verhältnisse ins Gewicht und tatsächlich haben sich bei der Herstellung von Stickstoff andersartige Verfahren eingeführt, die auf der Verflüssigung der Gasmischungen vor ihrer Trennung beruhen.

Wenn man ein Gasgemisch, z. B. atmosphärische Luft, vollständig verflüssigt (Abschn. 71 u. 72), so entsteht ein Flüssigkeitsgemisch, das die Bestandteile der Gasmischung im gleichen Gewichtsverhältnis wie die letztere enthält. Flüssige Luft enthält z. B. 23,1 Gewichtsteile Sauerstoff und 76,9 Gewichtsteile Stickstoff, wie die gasförmige Luft. Nun ist aber die Aufgabe, Gemische tropfbarer Flüssigkeiten voneinander zu trennen, in der chemischen Technik mittels der Verfahren der fraktionierten Destillation und der Rektifikation in allgemeiner Form und in zahlreichen Einzelfällen längst gelöst[2]). Der Alkohol wird z. B. aus einem schwachen Gemisch mit sehr viel Wasser durch Rektifikation gewonnen. Nachdem es daher einmal gelungen war, die beständigen Gase in beliebig großen Mengen zu verflüssigen, war noch die Aufgabe zu lösen, die bekannten Trennungsverfahren für Flüssigkeiten auf die flüssigen Gase auszudehnen. Dies ist, wie die Verflüssigung der Luft im großen,

---

[1]) Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1921, S. 1356, R. Linde, Luftverflüssigung und Lufttrennung.

[2]) Vgl. E. Hausbrand, Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillier-Apparate, 4. Aufl. 1921, Berlin, Jul. Springer.

C. Linde gelungen, der auf diesem Wege zuerst reinen Sauerstoff in beliebigen Mengen und auf wirtschaftliche Weise aus Luft gewinnen lehrte. G. Claude, der später auf anderem Wege als C. Linde die Luftverflüssigung ausführte, schlug auch bei der Trennung einen etwas anderen Weg als Linde ein, indem er die Luft nicht in einer Spirale vollständig, sondern in einem senkrechten Rohrbündel nur teilweise verflüssigte, wie weiter unten erläutert ist.

Die Möglichkeit, Gemische von tropfbaren Flüssigkeiten zu trennen, beruht auf der Erscheinung, daß die Zusammensetzung des von einem Flüssigkeitsgemisch gebildeten und mit ihm im thermischen Gleichgewicht stehenden Dampfes verschieden ist von der Zusammensetzung der Flüssigkeit (Bd. 1, Abschn. 116 u. 117). So enthält z. B. der Dampf über flüssiger atmosphärischer Luft nicht, wie die Flüssigkeit, 23,1 sondern nur 7 Gewichtsteile Sauerstoff und daher 93 Gewichtsteile Stickstoff, gegenüber 76,8 Gewichtsteilen in der flüssigen und in der gewöhnlichen gasförmigen Luft. Verdampft man also flüssige Luft, so erhält man zuerst ein viel sauerstoffärmeres Gas als die Luft, nämlich Stickstoff mit 7 (statt 23,1) Gewichtsteilen Sauerstoff. Da somit mehr Stickstoff als Sauerstoff aus der Flüssigkeit abdampft, so wird der Flüssigkeitsrest immer reicher an Sauerstoff, je kleiner er selbst wird. Man kann daher durch einfaches Abdampfen eine wesentlich sauerstoffreichere Flüssigkeit erhalten, als die ursprüngliche flüssige Luft, und somit durch die Gesamtverdampfung des Rückstandes ein sauerstoffreicheres Gas als die Luft. In Band I, Abschn. 118 ist der Vorgang der Destillation der flüssigen Luft eingehender behandelt. Aus dem Umstand, daß die sauerstoffreichere Flüssigkeit auch einen sauerstoffreicheren Dampf entwickelt, folgt aber, wie dort weiter ausgeführt, daß mit zunehmender Verdampfung der Sauerstoffgehalt des Destillats zunimmt, sein Stickstoffgehalt also abnimmt. Man kann daher auf diesem Wege weder zu reinem Stickstoff noch zu reinem Sauerstoff gelangen und für die Herstellung von sauerstoffreicher Luft wird das Verfahren um so unwirtschaftlicher, je höher ihr Sauerstoffgehalt werden soll. Noch weniger eignet sich das Verfahren zur Herstellung von Stickstoff.

Die fast vollständige Trennung der Luft in ihre Bestandteile ist dagegen auf dem Wege der Rektifikation möglich, die gleichfalls auf der verschiedenen Zusammensetzung der Flüssigkeitsgemische und ihrer Dämpfe beruht. Bringt man eine solche Flüssigkeit bei ihrer Siedetemperatur in Berührung mit einem Dampfstrom, der aus den gleichen Grundbestandteilen, aber in anderer Zusammensetzung besteht, als der Dampf der Flüssigkeit, so steht der Dampfstrom nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Flüssigkeit. Dies spricht sich zunächst darin aus, daß die Temperatur des Dampfstroms (der gesättigt sein soll) verschieden ist von der Siedetemperatur der Flüssigkeit. Außer dem daraus folgenden

Wärmeaustausch zwischen Dampfstrom und Flüssigkeit findet aber auch ein Stoffaustausch zwischen beiden statt. Führt man z. B. über flüssige Luft, deren Dämpfe im Gleichgewicht nur 7 Proz. Sauerstoff enthalten können und eine Temperatur von — 194° besitzen, ein dampfförmiges Gemisch, das mehr Sauerstoff enthält — z. B. atmosphärische Luft, die nicht ganz bis auf ihren Sättigungspunkt abgekühlt ist und 23,1 Gewichtsteile Sauerstoff enthält oder mit Sauerstoff angereicherte atmosphärische Luft —, so tritt folgendes ein: Aus dem Gasstrom scheidet sich soviel Sauerstoff ab, der sich verflüssigt und mit der übrigen Flüssigkeit vermischt, bis der Sauerstoffgehalt im Gasstrom auf 7 Proz. gefallen und somit das Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem darüber befindlichen Dampf hergestellt ist. Ist die Masse der Flüssigkeit, die sich an dem Austausch beteiligt, groß gegen die Masse des Gasstroms, so wird sich das Mischungsverhältnis der Flüssigkeit durch den Austausch zwar nicht wahrnehmbar ändern. Dennoch wird sie auch in diesem Falle soviel Stickstoff abgeben, als durch die Verflüssigungswärme des aufgenommenen Sauerstoffs verdampft werden kann und dieser Stickstoff tritt in den Gasstrom ein, dessen Gesamtmasse sich also nicht wesentlich ändern wird, während seine Zusammensetzung eine ganz andere geworden ist. Es ist ersichtlich, daß man auf diese Weise, indem man ständig flüssige Luft und tief abgekühlte dampfförmige Luft oder mit Sauerstoff angereicherten Luftdampf einander entgegenführt, ein Gas erhalten kann, das nur 7 Proz. Sauerstoff und 93 Proz. Stickstoff enthält. Man kann aber den Vorgang weiter so leiten, daß man außerdem reinen oder fast reinen Sauerstoff gewinnt, wie aus Fig. 187 ersichtlich[1]).

Verfahren nach Linde. Oben auf eine einfache Rektifikationssäule wird die flüssige Luft aufgegeben, die über die einzelnen Böden der Säule[2]) nach unten abfließt und sich in einem Behälter an der tiefsten Stelle sammelt. In diesen Behälter taucht eine Rohrschlange, durch die aus dem Wärmeaustauscher einer Lindeschen Verflüssigungsvorrichtung kommende sehr kalte, aber noch nicht ganz verflüssigte Luft strömt. Diese Luft wird nun durch die etwas kältere Flüssigkeit des Behälters verflüssigt und verdampft ihrerseits wieder die im Behälter befindliche Flüssigkeit, die dadurch sauerstoffreicher wird. Die verflüssigte Luft in der Rohrschlange ist eben diejenige, mit der die Säule oben beschickt wird. Nun reichert sich aber die in der Säule herabrieselnde Flüssigkeit mehr und mehr mit Sauerstoff aus dem von dem Behälter aufsteigenden Dampfgemisch an, weil dieses mehr Sauerstoff enthält als der Dampf der flüssigen Luft[3]) und kommt schießlich, wenn der Beharrungszustand

[1]) Nach R. Linde a. a. O.

[2]) Die Säule kann man sich auch mit einem körnigen Material gefüllt denken, durch dessen Zwischenräume die Flüssigkeit herabläuft und der Gasstrom nach oben steigt.

[3]) Im Beginn bildet sich vorwiegend flüssiger Sauerstoff.

erreicht ist und die Oberflächen in der Säule groß genug sind, im Behälter als fast reiner Sauerstoff an. Von diesem kann ein Bruchteil flüssig entnommen werden. Wenn der Sauerstoff, wie gewöhnlich, gasförmig und mit atmosphärischer Temperatur gebraucht wird, so wird ein Teil des aufsteigenden Sauerstoffdampfes durch den Wärmeaustauscher der Verflüssigungsvorrichtung zurückgeleitet, wobei er seine Kälte an die frische Druckluft abgibt und sich selbst bis nahe auf die Außentemperatur erwärmt. In gleicher Weise kann mit den oben auf der Säule entweichenden Stickstoff-Sauerstoffdämpfen verfahren werden. Die Vorrichtung wird in Gang gesetzt, indem der Drossel-Verflüssiger zunächst mit Luft von 200 at betrieben wird, wodurch sich nach einiger Zeit hinter dem Drosselventil flüssige Luft bildet. Im Beharrungszustand der Trennungsvorrichtung, wenn die Säule unten wesentlich nur Sauerstoff abgibt, kann der Apparat mit Luft von 40 bis 80 at weiter betrieben werden.

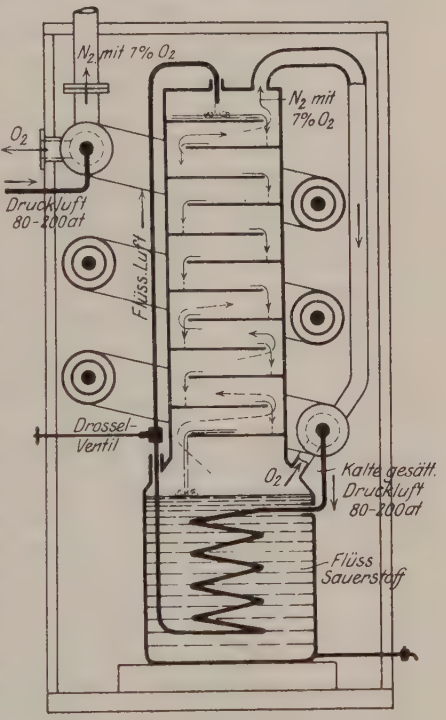


Fig. 187.

Will man ganz reinen Stickstoff herstellen, so führt dieses einfache Verfahren nicht zum Ziel. Man müßte, um oben auf der Säule reinen gasförmigen Stickstoff zu erhalten, die Säule oben auch mit reinem flüssigem Stickstoff beschicken. Dieser steht aber zunächst nicht zur Verfügung. Um ihn zu beschaffen, ordnet C. Linde noch eine zweite Rektifikationssäule an, die unterhalb der ersten aufgestellt wird[1]).

Verfahren nach Claude. Dem Verfahren, das Claude anwendet, um reinen Stickstoff zu gewinnen, liegen die Erscheinungen zugrunde, die bei der allmählichen Verflüssigung einer gegebenen gasförmigen Gemischmenge auftreten[2]). Sie bilden das Gegenstück zu den Erscheinungen der allmählichen Verdampfung und lassen

[1]) Über die Einrichtung und Wirkung dieser Säule vgl. R. Linde a. a. O.

[2]) Diese Erscheinungen sind von Claude in sehr anschaulicher Weise beschrieben. Vgl. Claude, Flüssige Luft, Sauerstoff, Stickstoff (Deutsche Übersetzung von L. Kolbe). Die obige Darstellung schließt sich der Claudeschen an, jedoch nicht für konstante Temperatur, sondern für konstanten Druck.

sich aus der bekannten Zusammensetzungskurve der flüssigen Gemische und ihrer Dämpfe herleiten (Balysche Kurve, Fig. 188).

Atmosphärische Luft sei durch Abkühlung unter atmosphärischem Druck auf die Temperatur gebracht, bei der die Verflüssigung eben beginnt. Es ist nun eine verbreitete Meinung, daß bei weiterer

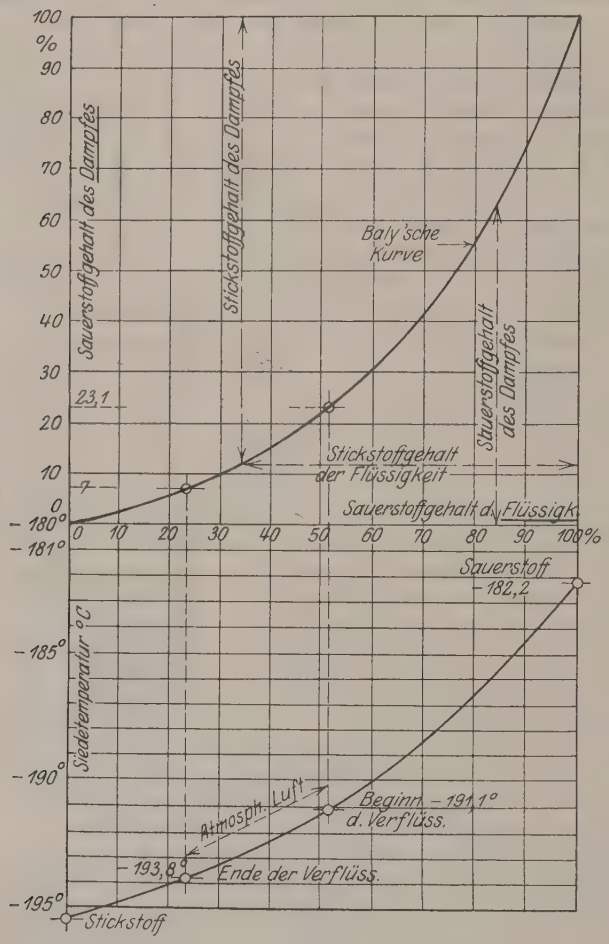


Fig. 188.

Wärmeentziehung unter dem gleichbleibenden Druck von 1 at die Verflüssigung bei gleichbleibender Temperatur vor sich gehe, wie bei einem einfachen Dampf, z. B. dem Wasserdampf. Diese Ansicht ist jedoch nicht zutreffend.

Um Dampfgemische zu verflüssigen, muß die Temperatur nach dem Beginn der Verflüssigung (oder von der Bildung der

ersten Flüssigkeitströpfchen an) weiter erniedrigt werden. Ferner sind die zuerst sich bildenden Flüssigkeitsteile nicht so zusammengesetzt, wie das Dampfgemisch, aus dem sie entstehen. Denkt man sich nämlich die Masse dieser Tröpfchen durch Hinzufügung weiterer Flüssigkeit von gleicher Temperatur vermehrt, so wird dadurch das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf nicht gestört. Im Falle der atmosphärischen Luft erhält man so eine Flüssigkeit von zunächst unbekannter Zusammensetzung, die mit Dampf von der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, also mit 23,1 Gewichtsteilen Sauerstoff, im Gleichgewicht steht. Nach der Balyschen Gleichgewichtskurve gehört zu diesem Sauerstoffgehalt der Dämpfe aus Stickstoff-Sauerstoffgemischen ein Sauerstoffgehalt der flüssigen Mischung von 51 Proz. Die ersten Tropfen bei der Verflüssigung der Luft bestehen also aus 51 Proz. Sauerstoff und 49 Proz. Stickstoff. Die Gleichgewichtstemperatur, die zu diesem Gemisch gehört, ist $-191{,}1^0$. Dies ist also die Taupunkt-Temperatur der Luft. Treibt man nun die Verflüssigung weiter, so erhält man am Ende, wenn die ganze Luft bis auf einen sehr kleinen dampfförmigen Rest flüssig geworden ist, ein Flüssigkeitsgemisch mit 23,1 Gewichtsteilen Sauerstoff, da die gesamte Sauerstoffmenge der Luft nunmehr flüssig geworden ist. Der kleine Dampfrest besteht nach der Balyschen Gleichgewichtskurve aus 7 Proz. Sauerstoff und 93 Proz. Stickstoff; die Gleichgewichtstemperatur beträgt $-193{,}8^0$. Man muß also, wenn man die Luft bei atmosphärischem Druck ganz verflüssigen will, ihre Temperatur von anfänglich $-191{,}1^0$ auf -194^0 herabsetzen. Der Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit nimmt dabei von anfänglich 51 Proz. auf 23,1 Proz. am Ende ab, der Stickstoffgehalt von anfänglich 49 Proz. auf 76,9 Proz. zu. Kühlt man nur bis -192^0 ab, so verflüssigt sich nur ein Teil der Luft. Man erhält dann feuchten Luftdampf, dessen Flüssigkeitströpfchen fast zur Hälfte ihres Gewichts aus Sauerstoff bestehen. Claude nennt dies die „vorgängige" Verflüssigung.

Entzieht man nun während der fortschreitenden Verflüssigung dem Flüssigkeitsdampfgemisch sofort die sich bildenden Flüssigkeitsteile, so kann man nach und nach allen Sauerstoff abscheiden, wobei allerdings ein beträchtlicher Teil des Stickstoffs mit abgeschieden wird. Eine genauere Untersuchung, die auf ähnliche Weise angestellt werden könnte wie bei dem Destillationsvorgang in Bd. I, Abschn. 118, ergibt jedoch nach Claude[1]), daß man die Luft beinahe vollständig verflüssigen müßte, um reinen Stickstoff als Rückstand zu erhalten. Dieses Verfahren allein führt also hinsichtlich des Stickstoffs ebensowenig zum Ziel, wie das ursprüglich von C. Linde angewandte Verfahren der fraktionierten Destillation hinsichtlich des Sauerstoffs. Claude hat indessen, wie Linde, einen Weg gefunden, um dennoch mit Hilfe der allmählichen Verflüssigung

[1]) Kolbe-Claude, S. 296.

zum Ziel zu gelangen. Dieser Weg besteht in dem von Claude erfundenen sogenannten „Flüssigkeitsrücklauf", Fig. 189. Die aus dem Luftverflüssiger ankommende Luft von etwa 4 at wird in ein lotrecht aufgestelltes Röhrenbündel verteilt, das seinerseits in einem mit flüssiger Luft von atmosphärischem Druck gefüllten Gefäß eingetaucht ist. Die durch das Rohrbündel nach oben strömende, bis nahe auf den Taupunkt abgekühlte dampfförmige Luft kondensiert sich nun fortschreitend an den Rohrwänden und die flüssigen Teile werden dadurch, daß sie an den Wänden herablaufen, ausgeschieden (Flüssigkeitsrücklauf). Nun wirken aber die abwärts fließende Flüssigkeit und der aufwärts steigende Dampfstrom genau wie in einer Rektifikationssäule aufeinander. Die Flüssigkeit kommt fortschreitend in Berührung mit Dämpfen, die mehr Sauerstoff enthalten, als der Dampf, der mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht. Der Sauerstoff des aufsteigenden Dampfes wird also von der abwärts fließenden Flüssigkeit gierig aufgenommen und diese gibt dafür ihrerseits Stickstoff ab. Das Endergebnis ist, daß oben aus dem Rohrbündel fast reiner Stickstoff austritt, während sich unten im Gefäß eine aus rd. 51 Proz. Sauerstoff und 49 Proz. Stickstoff bestehende Flüssigkeit sammelt. Auf diese einfache Weise ist es Claude gelungen, Stickstoff von 98 bis 99,6 Proz. zu gewinnen[1]). Auf dieser Grundlage hat Claude sein Verfahren der Stickstoffgewinnung begründet und weiter ausgebaut[2]).

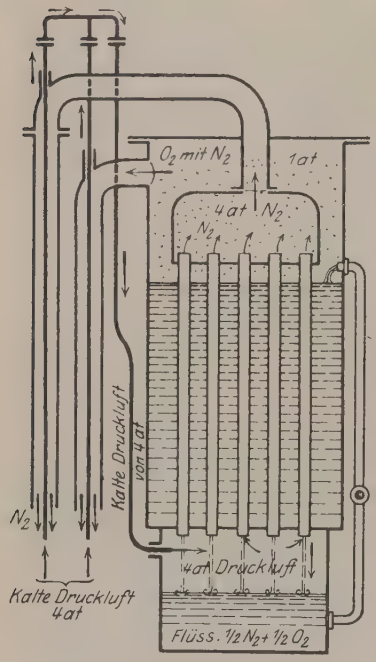


Fig. 189.

74. Der Kraftgas-Prozeß.

Der thermochemische Wirkungsgrad des Kohlengenerators kann wesentlich verbessert werden, wenn man der Betriebsluft Wasserdampf beimischt. An Stelle des Luftgases (Beisp. 3, Abschn. 21) erhält man dann ein Gas, das neben CO noch freien Wasserstoff H_2

[1]) Kolbe-Claude, S. 299.
[2]) Darüber vgl. Kolbe-Claude, woselbst auch noch andere Verfahren beschrieben sind.

enthält (Mischgas, Kraftgas). Bei der Bildung von H_2, die nach der Reaktion erfolgt[1])

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

und mit Wärmeverbrauch verbunden ist, wird ein Teil der Verbrennungswärme der Kohle, die bei der Kohlenoxydbildung frei wird, wieder chemisch gebunden. Das Kraftgas enthält daher, bei richtigem Betrieb des Generators, mehr chemisch gebundene Energie und weniger freie Wärme (Hitze) als das Luftgas. Der Vorgang ist

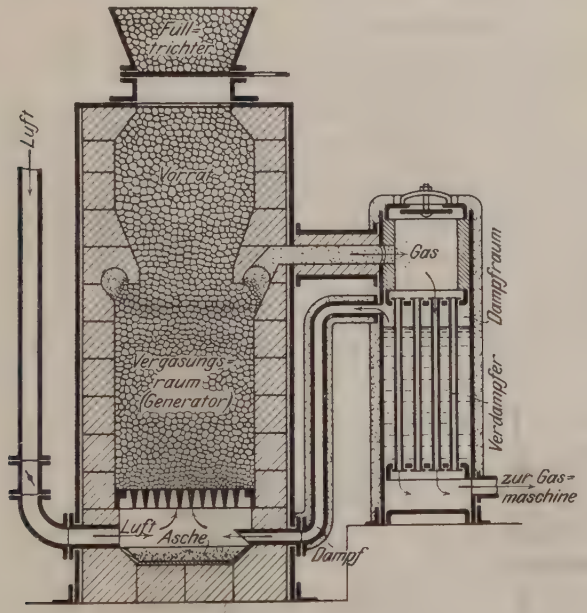


Fig. 190.

also folgender, Fig. 190: Unmittelbar über dem Rost verbrennt Kohle vollständig zu Kohlensäure gemäß

$$C + O_2 = CO_2 + 97\,640 \text{ Cal.}$$

Durch die glühende Kohlensäure wird auch die weiter oben liegende Kohle zum Glühen gebracht, und nun reagiert die Kohlensäure mit der glühenden Kohle gemäß

$$C + CO_2 = 2\,CO - 38\,360 \text{ Cal.}$$

---

[1]) Nach Ferd. Fischer, Kraftgas, S. 61, ist die ebenfalls denkbare Reaktion

$$C + H_2O = CO + H_2$$

ebenso hinfällig, wie die unmittelbare Bildung von CO nach

$$C + O = CO\,.$$

Aber auch der Wasserdampf reagiert zu gleicher Zeit mit der Kohle gemäß

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2 - 17460 \text{ Cal.}$$

Die dabei gebildete CO_2 kann wieder mit C Kohlenoxyd bilden, während der Wasserstoff frei bleibt. In Wirklichkeit enthält das Kraftgas immer auch CO_2 und Wasserdampf, sowie geringe Mengen CH_4.

Die Grenzen für die räumliche Zusammensetzung des trockenen Generatorgases nach dem Schema

$$\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(H_2) + \mathfrak{v}(CO_2) + \mathfrak{v}(N_2) = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

folgen aus den Betriebsbedingungen des Generators:

1. Der Generator werde mit wasserstoffreier Kohle, atmosphärischer Luft und Wasserdampf betrieben.

2. Der Betrieb soll ein ununterbrochener sein. Dies ist nur möglich, wenn das Endprodukt an chemischer Energie und freier Wärme zusammen nicht mehr enthält, als die chemische Energie des verbrauchten Brennstoffs beträgt. Im anderen Falle wird der Generator allmählich kalt und müßte immer wieder neu angeblasen werden (wie der Wassergasgenerator). Der thermochemische Wirkungsgrad muß also kleiner als 1 sein.

3. Der Wasserdampf für den Generatorbetrieb wird mittels der im Generatorgas enthaltenen Abhitze aus Wasser von ca. 10^0 erzeugt.

Die 1. Bedingung ergibt nun für die Zusammensetzung folgendes.

Der Wasserstoffgehalt des Gases stammt vollständig aus zersetztem Wasserdampf. Da gemäß

$$H_2O = H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

zu 1 cbm Wasserstoff 1 cbm Wasserdampf nötig ist, so ist der Wasserverbrauch für 1 cbm Generatorgas

$$\mathfrak{v}(H_2) \text{ cbm Wasserdampf}$$

oder

$$\frac{18}{22{,}4} \cdot \mathfrak{v}(H_2) \text{ kg Wasserdampf.}$$

Aus 1 cbm zersetztem Wasserdampf wird außer dem Wasserstoff noch $^1/_2$ cbm Sauerstoff frei. Zu $\mathfrak{v}(H_2)$ cbm Wasserstoff gehören daher

$$\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}(H_2) \text{ cbm Sauerstoff,}$$

der nicht von der Luft geliefert zu werden braucht.

Der gesamte Sauerstoffbedarf des Prozesses ist der im CO und CO_2 des Gases enthaltene Sauerstoff. Gemäß

$$CO = C + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

sind in jedem cbm CO enthalten $\frac{1}{2}$ cbm Sauerstoff und gemäß

$$CO_2 = C + O_2$$

in jedem cbm CO_2 1 cbm Sauerstoff. Daher enthält 1 cbm Kraftgas

$$\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2) \text{ cbm Sauerstoff (gebunden).}$$

Von der Betriebsluft des Generators braucht nicht diese ganze Menge Sauerstoff geliefert zu werden, sondern weniger um den vom Wasserdampf gelieferten Anteil $^1/_2\,\mathfrak{v}\,(H_2)$ cbm. Also muß die Betriebsluft an Sauerstoff enthalten

$$\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(CO) + \mathfrak{v}\,(CO_2) - \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(H_2)\ \text{cbm},$$

und die für 1 cbm Generatorgas verbrauchte Luftmenge ist daher

$$\frac{100}{21}\cdot\left[\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(CO) + \mathfrak{v}\,(CO_2) - \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(H_2)\right]\ \text{cbm}.$$

Mit dieser Luftmenge gelangen an Stickstoff in den Generator

$$\mathfrak{v}\,(N_2) = \frac{79}{21}\left[\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(CO) + \mathfrak{v}\,(CO_2) - \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(H_2)\right]\ \text{cbm}.$$

Setzt man diesen Wert in Gl. 1 ein, so wird

$$\mathfrak{v}\,(CO) + \mathfrak{v}\,(H_2) + \mathfrak{v}\,(CO_2) + \frac{79}{21}\left[\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(CO) + \mathfrak{v}\,(CO_2) - \tfrac{1}{2}\,\mathfrak{v}\,(H_2)\right] = 1,$$

oder

$$\mathfrak{v}\,(CO) - 0{,}306\cdot\mathfrak{v}\,(H_2) + 1{,}653\,\mathfrak{v}\,(CO_2) = 0{,}347 \quad . \quad . \quad (2)$$

Mit $\mathfrak{v}\,(H_2) = 0$, wie beim Luftgas, und $\mathfrak{v}\,(CO_2) = 0$, wird $\mathfrak{v}\,(CO) = 0{,}347$ wie im kohlensäurefreien Luftgas. Beim Kraftgas schwanken die Werte von $\mathfrak{v}\,(CO)$ und $\mathfrak{v}\,(H_2)$ je nach der Menge des zugesetzten Wasserdampfs. Enthält jedoch der Brennstoff selbst keinen Wasserstoff, so müssen die Gasanalysen der Bedingung Gl. 2 entsprechen.

Für das Durchschnittsgeneratorgas, Bd. I, Abschn. 8 (aus Koks) wird z. B.

$$0{,}276 - 0{,}306\cdot 0{,}07 + 1{,}653\cdot 0{,}048 = 0{,}334,$$

statt 0,347, also in guter Übereinstimmung mit Gl. 2.

Enthält jedoch der Brennstoff selbst Wasserstoff, so stimmt Gl. 2 nicht mehr. Für die drei Generatorgase aus Anthrazit, Braunkohlenbriketts und Torf (an gleicher Stelle) wird z. B. die linke Seite von Gl. 2 statt 0,347 gleich 0,255, 0,266 und 0,300, also kleiner als bei wasserstoffreier Kohle. — Der Methangehalt des wirklichen Generatorgases stammt wohl zumeist aus dem ursprünglichen Wasserstoffgehalt der Kohle, ist also als Destillationsprodukt zu betrachten. Ein anderer Teil dieses Wasserstoffs wird jedoch als freier Wasserstoff im Gas erscheinen und ist dann von $\mathfrak{v}\,(H_2)$ zu subtrahieren, wenn man, wie eingangs, auf den Wasserzusatz des Prozesses schließen will. Der letztere fällt dann kleiner aus. In Gl. 2 erscheint in diesem Falle also $\mathfrak{v}\,(H_2)$, das den Sauerstoffanteil des Wasserdampfs ausdrückt, zu groß, somit die linke Seite zu klein, d. h. kleiner als 0,347.

Um die zweite obige Bedingung auszudrücken, ist der Heizwert des Kraftgases und die Verbrennungswärme des in ihm enthaltenen Kohlenstoffs zu ermitteln. Ihr Verhältnis, der thermochemische Wirkungsgrad η_{th} des Generatorprozesses, muß kleiner als 1 sein.

Nun enthalten $\mathfrak{v}(CO)$ cbm Kohlenoxyd in 1 cbm Kraftgas $\frac{68\,000}{22{,}4}\cdot\mathfrak{v}(CO)$ Cal. und $\mathfrak{v}(H_2)$ cbm Wasserstoff $\frac{68\,200}{22{,}4}\cdot\mathfrak{v}(H_2)$ Cal. Somit ist der obere Heizwert von 1 cbm Kraftgas (ohne Methan)

$$\mathfrak{H}_{gas} = \frac{1}{22{,}4}\cdot\left[68\,000\cdot\mathfrak{v}(CO) + 68\,200\cdot\mathfrak{v}(H_2)\right]\ \text{Cal}.$$

Ferner sind an Kohlenstoff enthalten in 1 Mol CO — 22,4 cbm 12 kg C, also in $\mathfrak{v}(CO)$ cbm

$$\frac{12}{22{,}4} \cdot \mathfrak{v}(CO)\,\text{kg C}.$$

Ebenso in $\mathfrak{v}(CO_2)$ cbm Kohlensäure

$$\frac{12}{22{,}4} \cdot \mathfrak{v}(CO_2)\,\text{kg C}.$$

Im ganzen enthält 1 cbm Kraftgas also an Kohlenstoff

$$\frac{12}{22{,}4} \cdot [\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)]\,\text{kg}$$

mit einer Verbrennungswärme von

$$\mathfrak{H}' = \frac{12}{22{,}4} \cdot [\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)] \cdot \frac{97\,640}{12}\,\text{Cal}.$$

Man erhält mit diesen Werten $\eta_{ch} = \mathfrak{H}_{gas}/\mathfrak{H}'$

$$\eta_{ch} = \frac{68\,000\,\mathfrak{v}(CO) + 68\,200\,\mathfrak{v}(H_2)}{97\,640 \cdot [\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)]}$$

oder

$$\eta_{ch} = 0{,}697 \cdot \frac{\mathfrak{v}(CO) + 1{,}003\,\mathfrak{v}(H_2)}{\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)} < 1 \quad \ldots \quad (3)$$

Mit $\mathfrak{v}(H_2) = 0$, also Luftgas, und $\mathfrak{v}(CO_2) = 0$, geht η_{ch} in den bei Luftgas ohne CO_2-Gehalt ermittelten Wert 0,7 über.

Gl. 3 zeigt ferner, daß ein Wasserstoffgehalt des Gases bei gleichem CO_2-Gehalt den thermochemischen Wirkungsgrad unter allen Umständen über den des Luftgasprozesses erhöht. Dies rechtfertigt die Einführung des Wasserdampfs in den Generator.

Für das erwähnte Durchschnittsgas aus Koks mit

$$\mathfrak{v}(CO) = 0{,}276, \quad \mathfrak{v}(H_2) = 0{,}070, \quad \mathfrak{v}(CO_2) = 0{,}048$$

wird z. B.

$$\eta_{ch} = 0{,}745.$$

Für die drei anderen Gase, aus Anthrazit, Briketts und Torf, wird dagegen

$$\eta_{ch} = 0{,}916 \text{ bzw. } [1{,}08] \text{ bzw. } 0{,}92.$$

Diese Werte sind allerdings sämtlich beeinflußt durch den Wasserstoffgehalt des Brennstoffs, wie schon oben erwähnt.

Berücksichtigt man diesen und den Methangehalt des Gases, so wird der Heizwert des Gases um

$$\frac{213\,800}{22{,}4} \cdot \mathfrak{v}(CH_4)\,\text{Cal/cbm}$$

größer, während sich der Heizwert des zugrunde liegenden Brennstoffs wie folgt ergibt.

Es seien $\mathfrak{g}(C)$ und $\mathfrak{g}(H)$ die Gewichtsanteile von C und H in 1 kg Brennstoff. Dann steht auch der in 1 cbm Kraftgas enthaltene, aus dem Brenn-

stoff selbst stammende Wasserstoff zum Kohlenstoff im Verhältnis $g(H_2)/g(C)$. Sein Gewicht in 1 cbm Gas beträgt daher

$$\frac{12}{22{,}4}\cdot[v(CO)+v(CO_2)]\frac{g(H)}{g(C)}$$

und sein Heizwert

$$\frac{12}{22{,}4}\cdot[v(CO)+v(CO_2)]\frac{g(H)}{g(C)}\cdot\frac{68200}{2}\text{ Cal}.$$

Dadurch ändert sich der Ausdruck für η_{ch} vor Gl. 3 im Zähler um $213800\,v(CH_4)$, im Nenner um $34100\frac{g(H)}{g(C)}\cdot[v(CO)+v(CO_2)]$.

Man erhält somit

$$\eta_{ch}=0{,}697\,\frac{v(CO)+1{,}003\cdot v(H_2)+3{,}14\cdot v(CH_4)}{[v(CO)+vCO_2)]\left(1+4{,}2\cdot\frac{g(H)}{g(C)}\right)}\quad\ldots\quad(3a)$$

Hierin ist $g(H)/g(C)$ für Anthrazit ungefähr $3{,}2/92=0{,}035$, für Braunkohle 0,07, für Torf 0,09; für Koks nur etwa 0,008. Mit diesen Werten würde z. B. für das Kraftgas aus Braunkohlenbriketts (Bd. I, Abschn. 8) mit

$$v(CO)=0{,}171,\quad v(H_2)=0{,}259,\quad v(CH_4)=0{,}021,\quad v(CO_2)=0{,}105$$
$$\eta_{ch}=0{,}97,$$

was immer noch sehr hoch erscheint. Bei Braunkohle kann jedoch $g(H)/g(C)$ bis rd. 0,1 steigen. Damit würde $\eta_{ch}=0{,}88$, was wohl möglich ist.

Aus der dritten Bedingung gehen folgende Beziehungen hervor.

Von der Abhitze des Kraftgases mögen η' Bruchteile zur Wasserverdampfung Verwendung finden. Die Abhitze von 1 cbm Generatorgas beträgt selbst $(1-\eta_{ch})$ Bruchteile der Verbrennungswärme des auf 1 cbm Gas verbrauchten Brennstoffs. Ist dieser frei von Wasserstoff, so ist diese Verbrennungswärme, wie oben berechnet,

$$\frac{97640}{22{,}4}\cdot[v(CO)+v(CO_2)]\text{ Cal/cbm},$$

und die Abhitze daher

$$(1-\eta_{ch})\cdot\frac{97640}{22.4}\cdot[v(CO)+v(CO_2)].$$

Die Wassermenge auf 1 cbm Kraftgas beträgt

$$\frac{18}{22.4}v(H_2)\text{ kg}.$$

bei wasserstofffreiem Brennstoff (andernfalls weniger). Für jedes kg Wasser können rd. 620 Cal zur Erwärmung und Verdampfung gerechnet werden. Man hat daher die Beziehung

$$\eta'(1-\eta_{ch})\cdot\frac{97640}{22{,}4}[v(CO)+v(CO_2)]=620\cdot\frac{18}{22.4}\cdot v(H_2),$$

oder

$$v(CO)+v(CO_2)=0{,}114\cdot\frac{v(H_2)}{\eta'(1-\eta_{ch})}\quad\ldots\quad(4)$$

Die auf 1 kg Brennstoff verbrauchte Wassermenge ergibt sich als Verhältnis des auf 1 cbm Gas verbrauchten Wassers zu dem auf diese Gasmenge verbrauchten Brennstoffgewicht, also nach den früheren Ausdrücken dafür

$$\frac{\text{Wasser}}{\text{Kohle}} = q = \frac{\frac{18}{22{,}4} \cdot \mathfrak{v}(H_2)}{\frac{12}{22{,}4} \cdot [\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)]}$$

$$= 1{,}5 \cdot \frac{\mathfrak{v}(H_2)}{\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)} \text{ kg/kg} \quad . \quad . \quad (5)$$

Mit Gl. 5 ergibt Gl. 4

$$\eta' (1 - \eta_{ch}) = \frac{0{,}114}{1{,}5} \cdot q,$$

oder

$$\eta' = 0{,}076 \frac{q}{1 - \eta_{ch}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Nach Gl. 6 ist η' durch q (oder umgekehrt) bestimmbar. Wäre z. B. $q = 1$, d. h. 1 kg Wasser auf 1 kg Kohlenstoff und $\eta_{ch} = 0{,}85$, so wäre

$$\eta' = \frac{0{,}076}{0{,}15} = 0{,}51,$$

d. h. 51 v. H. der Abhitze wären auf Wasserverdampfung zu verwenden und würden dafür hinreichen. q ist dadurch begrenzt, daß bei angenommenem η_{ch} der Wert η' noch < 1 sein muß und zwar erheblich kleiner, wenn nicht ein Verdampfer mit großer Heizfläche vorgesehen ist. Wird z. B. der hohle Deckel des Generators als Verdampfungsgefäß verwendet, so wird schwerlich $\eta' > 0{,}25$ sein. Dafür wäre z. B. bei $\eta_{ch} = 0{,}85$

$$q = \frac{0{,}25 \cdot 0{,}15}{0{,}076} \approx 0{,}5.$$

Für das mehrfach erwähnte Gas aus Koks wäre z. B. die Wassermenge

$$q = 1{,}5 \frac{\mathfrak{v}(H_2)}{\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)} = 1{,}5 \frac{0{,}07}{0{,}276 + 0{,}048} = \underline{0{,}33} \text{ kg/kg}$$

und wegen $\eta_{ch} = 0{,}745$

$$\eta' = \frac{0{,}076 \cdot 0{,}33}{0{,}255} \approx 0{,}10,$$

also recht klein.

Verbindung der drei Betriebsbedingungen. Grenzen der Zusammensetzung des Kraftgases.

Als Ausdruck der drei grundlegenden Betriebsbedingungen ergaben sich die Gleichungen

$$\mathfrak{v}(CO) - 0{,}306 \cdot \mathfrak{v}(H_2) + 1{,}653 \cdot \mathfrak{v}(CO_2) = 0{,}347 \quad . \quad . \quad (I)$$

$$\eta_{ch} = 0{,}697 \frac{\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(H_2)^*)}{\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

$$\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(CO_2) = 0{,}114 \frac{\mathfrak{v}(H_2)}{\eta' (1 - \eta_{ch})} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

*) Der Faktor 1,003 bei $\mathfrak{v}(H_2)$ wird gleich 1 gesetzt.

Darin sind unbekannte Größen: $\mathfrak{v}(CO)$, $\mathfrak{v}(CO_2)$, $\mathfrak{v}(H_2)$. Als gegeben können, in gewissen Grenzen, der thermochemische Wirkungsgrad η_{ch} und derjenige der Abhitzeverwertung η' betrachtet werden.

Die drei Gleichungen ermöglichen nun, die Zusammensetzung des Kraftgases in Abhängigkeit von η_{ch} und η' zu ermitteln.

Mit Gl. III wird aus Gl. II

$$\eta_{ch} = 0{,}697 \frac{\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(H_2)}{0{,}114 \cdot \mathfrak{v}(H_2)} \cdot \eta' \cdot (1 - \eta_{ch}),$$

daher

$$\frac{\mathfrak{v}(CO)}{\mathfrak{v}(H_2)} = 0{,}164 \frac{\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

Nach Gl. III ist weiter

$$\frac{\mathfrak{v}(CO_2)}{\mathfrak{v}(H_2)} = \frac{0{,}114}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - \frac{\mathfrak{v}(CO)}{\mathfrak{v}(H_2)},$$

also mit Gl. IV

$$= \frac{0{,}114}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - 0{,}164 \frac{\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1,$$

oder

$$\frac{\mathfrak{v}(CO_2)}{\mathfrak{v}(H_2)} = \frac{0{,}114 - 0{,}164\,\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

Mit Gl. IV und V folgt nun aus I

$$\mathfrak{v}(H_2) = \frac{1}{1 + \dfrac{0{,}545 - 0{,}309\,\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VI)$$

Mit diesem Wert sind auch nach Gl. IV und V $\mathfrak{v}(CO)$ und $\mathfrak{v}(CO_2)$ bestimmt. Es wird

$$\mathfrak{v}(CO) = \left[0{,}164 \frac{\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} - 1\right] \cdot \mathfrak{v}(H_2) \quad . \quad . \quad . \quad (IVa)$$

$$\mathfrak{v}(CO_2) = \left[\frac{0{,}114 - 0{,}164\,\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1\right] \cdot \mathfrak{v}(H_2) \quad . \quad . \quad . \quad (Va)$$

Für den Wasserstoffgehalt ergibt nun Gl. VI bei allen möglichen Werten von η_{ch} und η' positive Werte, ebenso Gl. IVa für das Kohlenoxyd bei den in Betracht kommenden Werten von η_{ch} und η'. Dagegen kann sich $\mathfrak{v}(CO_2)$ nach Gl. Va auch negativ ergeben. In Wirklichkeit kann es äußersten Falles null sein. Damit folgt aus Gl. Va die Grenzbedingung

$$\frac{0{,}114 - 0{,}164\,\eta_{ch}}{\eta'(1 - \eta_{ch})} + 1 \geqq 0,$$

daher

$$\eta_{ch} \leqq \frac{\eta' + 0{,}114}{\eta' + 0{,}164} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VII)$$

Hiernach gehört zu jedem Werte von η' ein nicht überschreitbarer Wert von η_{ch}. In Fig. 191 sind diese Größtwerte des thermo-

chemischen Wirkungsgrades als Ordinaten zu den Wirkungsgraden η' der Wasserverdampfung als Abszissen aufgetragen. Je höher die letzteren, desto höher liegen auch die Höchstwerte von η_{ch}.

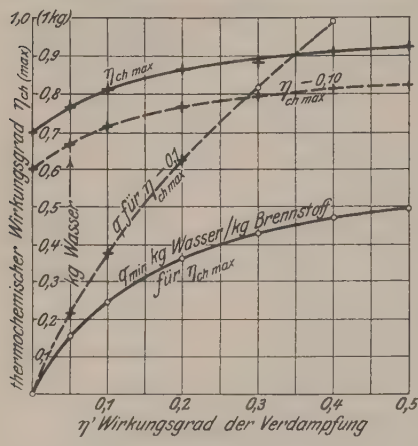


Fig. 191.

Nach Gl. 6 wird ferner die Wassermenge für 1 kg Brennstoff

$$q = 13{,}16 \cdot \eta' (1 - \eta_{ch}).$$

Bei gegebenem Ausnützungsgrad η' der Abhitze wird daher q um so kleiner, je größer η_{ch} ist, also am kleinsten für die in Fig. 191 aufgetragenen Werte von $\eta_{ch\,max}$ nach Gl. VII. Fig. 191 enthält auch die Werte von q_{min} als Ordinaten, die 0,5 kg (bis $\eta' = 0{,}5$) nicht übersteigen.

Zusammensetzung und Heizwert des Gases.

a) Für den jeweils größtmöglichen thermochemischen Wirkungsgrad η_{ch} (kohlensäurefreies Gas).

In Fig. 192 sind als Abszissen wie in Fig. 191 die Abhitze-Wirkungsgrade η' aufgetragen, als Ordinaten die Werte von $\mathfrak{v}(CO)$ und $\mathfrak{v}(CO)+\mathfrak{v}(H_2)$ nach Gl. IV a und VI in Verbindung mit VII (ausgezogen).

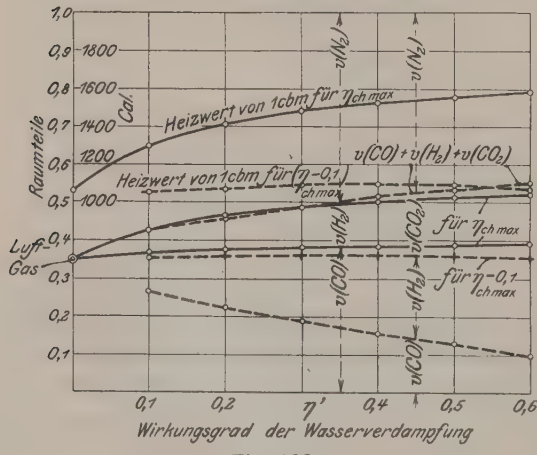


Fig. 192.

Der Kohlenoxydgehalt verändert sich von 34,8 v. H. bis nur etwa 39 v. H., wenn η' von 0 (Luftgas) bis 0,60 wächst. Wesentlich mehr ändert sich $\mathfrak{v}(H_2)$ und zwar von 6,0 v. H. bei $\eta' = 0{,}1$ bis 13,2 v. H. bei $\eta' = 0{,}6$. Die Summe der brennbaren Bestandteile erreicht bei $\eta' = 0{,}6$ den Betrag von rd. 52 unter 100 Raumteilen.

Der Heizwert (obere Kurve Fig. 192) steigt von 1058 Cal/cbm bei Luftgas bis rd. 1600 Cal bei $\eta' = 0{,}6$ stetig an.

b) Für einen um 0,1 geringeren thermochemischen Wirkungsgrad als $\eta_{ch\,max}$. In Fig. 191 ist die für η_{ch} angenommene

Kurve gestrichelt eingetragen; der kleinste Wert von η_{ch} mit rd. 0,6, der größte mit rd. 0,82.

In Fig. 192 sind als Ordinaten zu η' als Abszissen die Werte von $\mathfrak{v}(CO)$, $\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(H_2)$ und, da das Gas nach Gl. Va auch Kohlensäure enthält, von $\mathfrak{v}(CO) + \mathfrak{v}(H_2) + \mathfrak{v}(CO_2)$ aufgetragen. $\mathfrak{v}(CO)$ nimmt von Anfang bis Ende ab, $\mathfrak{v}(H_2)$ dagegen zu. Bei $\eta' = 0{,}6$ hat das Gas nur noch rd. 10 v. H. Kohlenoxyd, dagegen rd. 26 v. H. Wasserstoff. Der CO_2-Gehalt wächst bis auf rd. 20 v. H. an.

Der Heizwert steigt zunächst, um dann wieder abzunehmen. Im ganzen ändert er sich wenig; er unterscheidet sich nur unbedeutend von dem des Luftgases.

Die Wassermengen q für 1 kg Kohle in beiden Fällen zeigt Fig. 191. Für $\eta_{ch\,max}$ steigt q bis etwa 0,5 kg, für die kleineren Wirkungsgrade bis über 1 kg.

Die praktisch erzielten Ergebnisse dürften etwa zwischen den Fällen a) und b) liegen.

Bemerkung. Die vorstehenden Rechnungen haben zur selbstverständlichen Voraussetzung, daß die bezüglichen chemischen Reaktionen unter den Bedingungen des Generatorbetriebs überhaupt auftreten. Sie setzen mit anderen Worten den Generatorbetrieb als möglich und gegeben voraus und regeln nur die stöchiometrischen und Energieverhältnisse des Vorgangs[1]).

Bei Versuchen an großen Gaserzeugern mit Drehrost fand Markgraf (Stahl und Eisen, 1916, S. 55) folgende Werte:

Bei Beschickung mit Steinkohle von C = 0,77, flücht. Bestandt. 0,17, Heizwert 6900 ein Gas mit der Zusammensetzung

	CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	Teer und	Wasser (g/cbm)
%	5,9	0,0	0,8	23,1	10,9	1,2	4,4	85,8,
bei Beschickung mit Koks								
	6,3	0,0	0,3	25,0	11,1	0,4	0	38,4.

[1]) Bez. der chemischen Gleichgewichtsverhältnisse im Generatorbetrieb vgl. z. B. die sehr eingehenden experimentellen Untersuchungen von K. Neumann, Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, Nr. 8 und 9.

Verbrennungsvorgänge.

75. Die Entzündungstemperatur.

Die gewöhnliche, rasch verlaufende Verbrennung der brennbaren Gase, Flüssigkeiten und festen Körper mit Luft oder Sauerstoff muß, wie bekannt, durch Erhitzung dieser Körper eingeleitet werden. Die niedrigste Temperatur, die eben noch genügt, um die lebhafte Verbrennung herbeizuführen, heißt Entzündungstemperatur[1]).

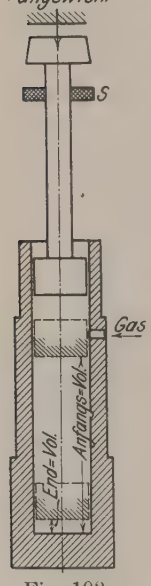


Fig. 193.

Es ist seit Davy (1816) bekannt, daß eine sehr langsame aber stetig fortschreitende Verbrennung in Gas-Sauerstoffgemischen auch schon unterhalb der Entzündungstemperatur auftritt, jedoch ohne Lichterscheinungen. Ferner ist bekannt, daß die Gegenwart fester Körper diesen Vorgang erheblich beschleunigen kann (katalytische Wirkung) und daß hierbei infolge der rascheren Wärmeentwicklung auch die lebhafte Verbrennung schon mit (anfänglich) tieferen Temperaturen als gewöhnlich hervorgerufen werden kann. Es ist leicht zu erkennen, welche Fehlerquellen sich hieraus für Versuche über die eigentliche Entzündungstemperatur ergeben können.

Die Frage nach der Entzündungstemperatur von Gemischen aus brennbaren Gasen und Luft oder Sauerstoff ist zuerst von Mallard und Le Chatelier entschieden worden[2]) und zwar für Wasserstoff (H_2), Kohlenoxyd (CO) und Methan (CH_4, Grubengas, Sumpfgas).

Die Methode der Untersuchung bestand darin, daß das brennbare Gemisch sehr rasch in ein kleines zylindrisches Porzellangefäß mit kapillarem Zuführungsrohr eingeführt wurde, das luftleer gemacht war und sich in einem Ofen mit gleichbleibender Temperatur befand. (Versuche mit der Durchleitung durch glühende Röhren ergaben unsichere Resultate). Dabei entzündete sichdas Gemisch oder es blieb unverbrannt; der wahrscheinlichste Wert der Entzündungstemperatur wurde durch öftere Wiederholung des Versuchs mit höheren und tieferen Temperaturen gefunden.

Ähnliche Versuche sind später auch von anderen Seiten ausgeführt worden, vgl. weiter unten.

Eine davon sehr verschiedene Methode wandte G. Falk[3]) an. Die Gasgemische wurden in einem Stahlzylinder sehr rasch so hoch

[1]) Auch Zündtemperatur, Zündpunkt, Entflammungstemperatur; nicht zu verwechseln mit dem „Flammpunkt" verdunstbarer Brennstoffe.

[2]) Annales des Mines 1883, S. 274.

[3]) Annalen der Physik 1907, 24, S. 450. Die Versuche wurden auf Anregung von Nernst durchgeführt. Sie sind bisher die einzigen, bei denen die Gemische im Augenblick der Zündung unter Drücken (und Temperaturen) standen, wie in den Gas- und Ölmaschinen. Alle sonstigen Zündpunktbestimmungen sind unter atmosphärischem Druck ausgeführt.

verdichtet, daß sie sich infolge der Temperatursteigerung durch adiabatische Verdichtung entzündeten. Fig. 193 zeigt die Versuchsanordnung. Nachdem das Gas durch eine seitliche Öffnung in den Zylinder gebracht war, wurde der Kolben bis unter die Öffnung vorgeschoben. Die Verdichtung geschah durch schwere Gewichte, die aus einer gewissen Höhe frei auf das Ende der Kolbenstange herabfielen. Das kleinste erreichte Verdichtungsvolumen wurde durch die Stellung einer

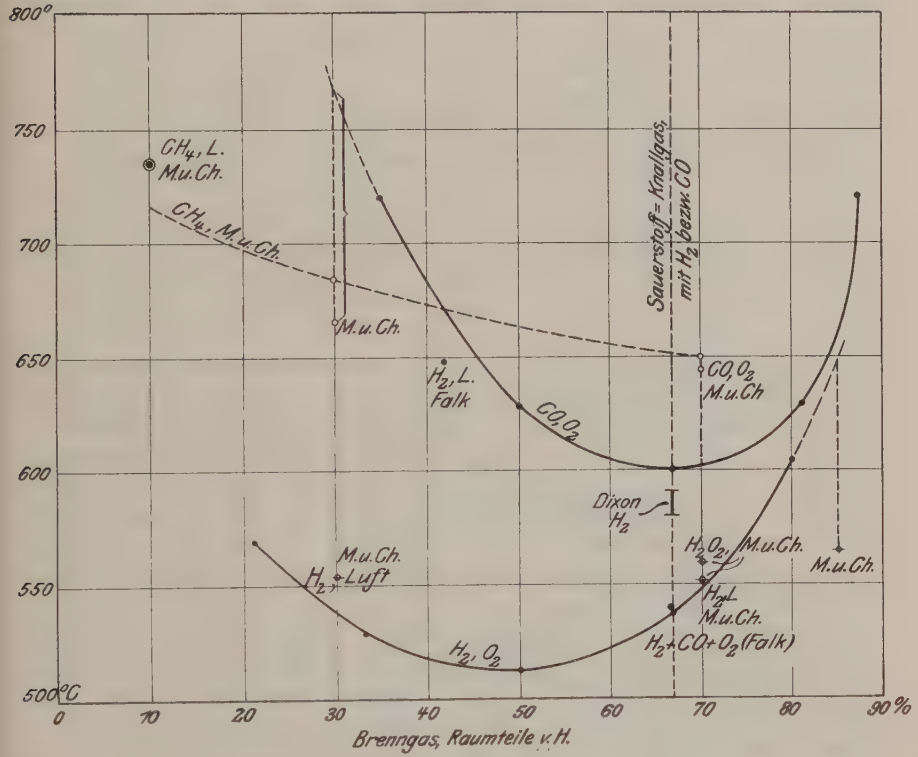


Fig. 194.

Scheibe auf der Kolbenstange angezeigt, die sich durch Reibung festhielt und beim Aufstoßen auf den oberen Rand des Zylinders solange vorschob, als der Kolben abwärts ging. Die bei dieser Kompression entstandene Endtemperatur, die als Entzündungstemperatur betrachtet wurde, ließ sich aus dem Verhältnis des Anfangs- und Endvolumens berechnen, indem angenommen wurde, daß die Verdichtung adiabatisch verlaufe.

Die wichtigsten Ergebnisse beider Versuchsreihen sind in Fig. 194 eingetragen, in der die Ordinaten die Entzündungstemperaturen, die Abszissen die Raumanteile der jeweiligen Brenngase (H_2, CO, CH_4, H_2 und CO) sind.

Die zwei ausgezogenen Kurven zeigen die Ergebnisse von Falk mit H_2, O_2 und CO, O_2 Gemischen. Bei 66,7 Raumt. H_2 hat man die Knallgasmischung

$$2\,H_2 + O_2$$

die sich nach Falk bei 541° entzündet. Bei größeren Raumgehalten von H_2, also Sauerstoffmangel, wurden höhere Temperaturen gefunden. Dagegen entzündeten sich Mischungen mit Sauerstoffüberschuß, bis herab zu 50 Raumt. H_2, wo die Entzündungstemperatur 512° beträgt, bei tieferen Temperaturen.

Bei noch schwächeren Mischungen stieg die Temperatur wieder, um bei 50 Raumt. H_2 570° zu erreichen.

Mallard und Le Chatelier fanden dagegen folgende Werte

H_2	O_2	t_e
85 Raumt.	15 Raumt.	565°
70 „	30 „	560°
35 „	65 „	530°.

Der Vergleich zeigt, daß die beiden Versuchsreihen bei den Gemischen mit 35 und 70 Raumt. H_2 sehr gut übereinstimmen. Dagegen ist der Wert von Mallard bei 85 Raumt. H_2 um etwa 80° niedriger als sich durch Extrapolation aus der Falkschen Kurve ergeben würde.

Für die **Kohlenoxyd**-Sauerstoffmischung mit 66,7 Raumt. CO, also das reine Knallgas, erhielt Falk 601°. Bei größeren und geringeren CO-Gehalten wird die Temperatur höher und steigt bei 35 Raumt. CO bis 720°.

Mallard und Le Chatelier fanden dagegen für Mischungen mit 70 bzw. 30 Raumt. CO Temperaturen von 645° und 665°. Diese Werte liegen zwar im Bereich der Falkschen, weichen aber bei den entsprechend gleichen Raumverhältnissen um etwa 42° bis 104°, also erheblich von diesen ab.

Dixon fand nach einem Verfahren, bei dem das zu entzündende Gas durch die feine Öffnung einer Glasröhre in eine mit Sauerstoff (oder Luft) gefüllte und elektrisch erhitzte Porzellanröhre eingeführt wurde, die folgenden Entzündungstemperaturen in Sauerstoff:

Wasserstoff 585°,
Methan 580—590°,
Aethan 556—[700°],
Aethylen 500—519°,
Azetylen 416—440°,
Kohlenoxyd 637—658°.

Das Mischungsverhältnis bleibt bei diesem Verfahren unbestimmt.

Wollers und Ehmcke[1]) fanden nach dem gleichen Verfahren (ebenfalls in Sauerstoff) für

Wasserstoff 579—599°,
Benzoldampf 560—570°,
Ölgas aus Paraffinöl 614—655°,
„ „ Leichtöl (aus Urteer) 615—651°,
„ „ Teeröl 645°.

Für **Methan**-Luftgemische wurden von Mallard und Le Chatelier die durch die gestrichelte Kurve verbundenen Werte gefunden.

Bei Methan fanden dieselben außerdem folgende Merkwürdigkeit. Während sich die Mischungen von H_2 mit O_2 oder mit Luft unmittelbar entzündeten, sobald sie auf die Entzündungstemperatur gebracht waren, dauerte dies bei den Methangemischen noch eine gewisse Zeit, während der sie auf der Entzündungstemperatur oder einer höheren Temperatur zu halten sind. Die Verzögerung der Entflammung hat bei Methan-Luftgemischen um 650° bis zu 10 Sekunden betragen. Beim raschen Durchleiten durch ein glühendes Rohr, das die Entzündungstemperatur besitzt, kam es deshalb vor, daß das Gas sich nicht entzündete. Schon von Davy wurde beobachtet, daß ein Stück glühendes Eisen das Gas nicht zu entzünden vermochte. Mallard und Le Chatelier erklären mit diesem Verhalten des Methans die Erscheinung, daß glühende Gegenstände ein Grubengasgemisch häufig nicht entzünden, und zwar dann nicht, wenn die von dem glühenden Körper erhitzten Gasmengen nicht während längerer Zeit mit diesem in Berührung bleiben.

Wenn man bedenkt, wie kurze Zeit z. B. in den Gasmaschinen das brennende Gasgemisch seine hohe Temperatur behält, so wird es auf Grund der gleichen Tatsache verständlich, weshalb sich in den Abgasen dieser Maschinen gelegentlich unverbranntes Methan finden kann; ähnlich, nur ungünstiger, liegen die Verhältnisse für die Methanverbrennung im Junkers-Kalorimeter.

Gas-Luftgemische. Vom technischen Standpunkt sind diese Gemische noch wichtiger als die Sauerstoffgemische. Nach Mallard und Le Chatelier sollen sie wesentlich die gleichen Zündungstemperaturen wie die Sauerstoffgemische besitzen. In Fig. 194 sind einige ihrer Werte eingetragen.

Im Gegensatz dazu fand Falk, daß die Beimengung von Stickstoff, überhaupt von indifferenten Gasen, die Zündungstemperatur erhöht. Leider wurden von Falk keine Luftmischungen untersucht, sondern nur Sauerstoffmischungen mit Zusatz verschiedener Stickstoffmengen. Die Mischung

$$2\,H_2 + O_2 + 4\,N_2$$

hat etwa die Zusammensetzung des Luft-Knallgases. Für diese fand Falk 649°, während Mallard für die schwächere Luftmischung mit 30 Raumt. H_2 nur 555°, also wenig mehr als für die Sauerstoffmischung erhielt.

[1]) Kruppsche Monatshefte Januar 1921, Wollers und Ehmcke, Der Vergasungsvorgang der Treibmittel, die Ölgasbildung und das Verhalten der Öldämpfe und Ölgase bei der Verbrennung im Dieselmotor.

Für eine Mischung

$$2\,CO + O_2 + 2\,N_2$$

die weniger Stickstoff als Luftknallgas besitzt, fand Falk 644°; Mallard dagegen für eine Mischung mit 30 Raumt. CO, die erheblichen Luftüberschuß besitzt, 654°, also kaum verschieden von dem viel schärferen Sauerstoffgemisch mit 30 Raumt. CO.

Falk gibt empirische Formeln an, mittels deren sich in Übereinstimmung mit seinen Versuchen die Entzündungstemperaturen von H_2, O_2 und CO, O_2 Gemischen mit beliebigen indifferenten Beimengungen berechnen lassen.

Flüssige Brennstoffe.

Hierüber liegen mehrere Versuchsreihen aus neuer Zeit vor, von Constam und Schläpfer[1]), von Holm[2]), von Harold Moore[3]), Hawkes[3]) und von Wollers und Ehmcke.

Constam und Schläpfer haben eine sehr große Zahl von Ölen, die für den Dieselmotoren-Betrieb in Frage kommen, auf ihre wichtigsten Eigenschaften untersucht und hierbei auch die Entzündungstemperaturen dieser Öle in Sauerstoff und Luft unter atmosphär. Druck bestimmt. Zwei kleine Platintiegel wurden mit einem Zwischenraum von 3 mm ineinander gesteckt, der Hohlraum mit geglühtem Quarzsand ausgefüllt und das Ganze mittels einer Bunsenflamme erhitzt. Durch den Asbestdeckel des Tiegels wurde mittels eines bis zum Boden reichenden Rohres trockene Luft oder Sauerstoff eingeleitet. Die Temperatur wurde an der gleichen Stelle durch ein Thermoelement gemessen. Im Beharrungszustand der Temperatur wurde in die Mitte des Tiegels ein Tropfen des Öles fallen gelassen und dies bei steigender Temperatur so oft wiederholt, bis Zündung eintrat.

In ähnlicher Weise, nur mit Benutzung eines Heraeus-Ofens und eines Porzellantiegeldeckels als Zündplatte verfuhr Holm.

Als eine Weiterentwicklung dieser Anordnungen erscheint der Zündpunktprüfer von Moore[4]). Der Platintiegel steht hier in der Höhlung eines Eisenblocks, der von außen erhitzt wird. Das Thermoelement befindet sich in einer Bohrung des Eisenblocks unmittelbar unter dem Boden der Höhlung. Der Sauerstoff durchstreicht, bevor er in den Tiegel gelangt, einen Kanal im Eisenblock, in dem er vorgewärmt wird. Im Kruppschen Laboratorium fanden Wollers und Ehmcke[4]), daß gleich sichere Ergebnisse erhalten wurden, wenn der Brennstoff anstatt in einen Platintiegel unmittelbar in die mit einem Deckel versehene Höhlung des aus nicht rostendem V. 2. A. Stahl bestehenden Blocks eingeführt wurde. Der letztere wurde durch einen ihn umgebenden elektrischen Heizkörper erhitzt.

Ergebnisse von Constam und Schläpfer.

Erdöle. 29 verschiedene Erdölsorten und zwar Rohöle und schwerere Motorenöldestillate zeigten im Sauerstoff bis auf ein Öl unterschiedslos eine Entzündungstemperatur von 350°.

[1]) Z. Ver. deutsch. Ing. 1913, Nr. 38—43.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, Nr. 37. Über Entzündungstemp. von Brennstoffen. (Aus dem Laborat. der Maschinenf. Augsburg-Nürnberg.)

[3]) Vgl Z. Ver. deutsch. Ing. 1922, S. 1289. E. Daiber, Die Zündpunkte von Brennstoffen nach neueren Versuchen. (Nur flüssige und feste Brennstoffe.)

[4]) Vgl. Wollers und Ehmcke a. a. O.

Im Luftstrom waren größere Unterschiede festzustellen. Die Zündungstemperatur schwankte in den äußersten Grenzen zwischen 390° und 510° und betrug im Mittel 430°.

Pflanzenöle (Palmöl und Arachidenöl) 400° in Sauerstoff und Luft.

Braunkohlenteeröle. 8 verschiedene Sorten ergaben im Sauerstoff ohne Unterschied 350°, also ebensoviel wie die Erdöle; in Luft 400° bis 550°.

Steinkohlenteeröle. 16 verschiedene Sorten zeigten im Sauerstoff übereinstimmend 550°, also bedeutend mehr als die Erdöle; im Luftstrom 590° bis 650°.

Steinkohlenteer.

Horizontalofen-Teer	530°	im	Sauerstoff,	630°	in	Luft
Vertikalofen- „	520°	„	„	610°	„	„
	530°	„	„	630°	„	„
Kammerofen- „	480°	„	„	600°	„	„

Wassergasteere, unter 350° im Sauerstoff, 570° bis 660° in Luft.

Ergebnisse von Holm.

Sämtliche Zündungstemperaturen gelten für Luft.

Benzin . .	415° bis 460°, je nach Beschaffenheit
Petroleum	380°
Gasöl	350°
Rumän. Ölrückstände	380°
Maschinenöl	380°
Kompressorenöl . . .	410°
Braunkohlenteeröl . .	370°
Steinkohlenteeröl . .	580°
Steinkohlenteer . . .	500°
Alkohol	510°
Benzol	520°

Diese Werte weichen zum Teil nicht unerheblich von der anderen Versuchsreihe ab.

Ergebnisse von Moore[1]).

	in O_2	in Luft
Benzin (spez. Gew. 0,710)	272°	383°
Petroleum (Kerosin)	251,5°	432°
Lampenöl (Amerik.)	—	367°
Rohöle (Erdöl verschiedener Herkunft)	256—274°	380—424°
Schieferöle	251—253°	322—333°

[1]) Nach Daiber a. a. O.

	in O_2	in Luft
Steinkohlenteere:		
Tieftemperaturteer	307°	508°
Koksofenteer	488—495°	—
Gasanstaltsteer	445—495°	—
Steinkohlenteerdestillate:		
Benzol (100 v. H.)	566°	—
Toluol	516°	—
Kreosotöl	415°	—

Ergebnisse von Wollers und Ehmcke.

Paraffinöl	240°
Leichtöl aus Urteer	326°
Teeröl	445°
Vertikalofenteer	468°
Anthrazenöl	472°
Naphtalinöl	500°
Benzol (techn.)	507°
Methylalkohol	500°
Aethylalkohol	355°.

Sämtliche Werte für Zündung in Sauerstoff. - Aus dem Vergleich mit den Zündpunkten der Ölgase, die aus den drei erstgenannten Ölen gewonnen wurden, geht hervor, daß die Ölgase weit höhere Entzündungstemperaturen besitzen als die Öle.

Feste Brennstoffe.

Holm gibt folgende Werte an:

Festes weißes Paraffin	310°
Zellulose	360°
Torf, lufttrocken	280°
Braunkohle	250°
Steinkohle (böhm.)	390°
Anthrazit	440°

Diese Beträge werden von Holm nur mit Vorbehalt mitgeteilt, da die Feststellung des Zündpunktes dadurch erschwert war, daß Flammenbildung nicht eintrat und die Zündung sich nur durch Glimmen kundgab.

Nach Sinnatt und B. Moore[1]) trat gleichfalls zuerst ein Erglühen des festen Brennstoffs und erst einige Zeit später die rasche Verbrennung ein. In der folgenden Zahlentafel sind die niedrigsten Temperaturen, bei denen jeweils nach vier Minuten Wartezeit das Erglühen eintrat, sowie die Temperaturen der darauf folgenden raschen Verbrennung enthalten.

[1]) Nach Daiber a. a. O.

	Erglühen	Verbrennen
Anthrazitkohle . .	250°	258°
Cannelkohle . . .	225°	230°
Gaskoks	über 398°	über 398°
Holzkohle	248°	248°
Irischer Torf . . .	300°	300°
Zellulose	324°	324°

Allgemein scheint nach dem obigen folgendes festzustehen:

Die Entzündungstemperatur eines Brennstoffs ist von seinem Aggregatzustand, seiner chemischen Beschaffenheit, sowie davon abhängig, ob der Sauerstoff rein oder mit atmosphärischer Luft zugeführt wird. Die tiefsten Entzündungstemperaturen besitzen die festen Brennstoffe, höhere die flüssigen, die höchsten die gasförmigen. Mit Luft als Sauerstoffträger sind höhere Temperaturen zur Entzündung erforderlich, als mit reinem Sauerstoff. Der Verbrennung vorangehen muß eine Auflockerung des Atomverbands, wozu umso höhere Temperaturen gehören, je fester dieser Verband ist. Erst wenn die Anziehung der Atome eines Moleküls des Brennstoffs untereinander geringer geworden ist, als die Anziehung zwischen den Atomen und dem Sauerstoff, beginnt die Verbrennung.

Unter den flüssigen Kohlenwasserstoffen haben die aromatischen Stoffe (Steinkohlenteeröle) den festesten Verband, weshalb sie die höchsten Entzündungstemperaturen besitzen. Bei ihnen verbrennt zuerst der Wasserstoff, woraus sich die Neigung dieser Körper zur Rußbildung bei der Verbrennung erklären läßt[1]).

76. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gasgemischen.

Wenn eine brennbare Gasmischung, z. B. Leuchtgas mit Luft, an einer Stelle durch eine Flamme oder einen elektrischen Funken entzündet wird, so teilt sich die Entzündung von hier aus allmählich der ganzen Gasmasse mit. Die Zeit vom Zündungsbeginn bis zur Entflammung der letzten Gasteilchen ist die Dauer des Verbrennungsvorgangs. Dividiert man die Entfernung irgendeines Punktes B des Gasraums vom Zündpunkt A durch die Zeit vom Zündbeginn bis zum Erscheinen der Flamme an dieser Stelle, so erhält man die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme zwischen A und B, oder die Verbrennungsgeschwindigkeit (auch Zündgeschwindigkeit).

In einer gleichförmigen (homogenen) und innerlich unbewegten Mischung breitet sich die Flamme, solange sie nicht Wandungen trifft, vom Zündpunkt nach allen Richtungen gleich schnell aus, d. h. die entflammte Masse hat in jedem Augenblick Kugelgestalt.

Die unmittelbare Messung der augenblicklichen Geschwindigkeit der Flamme in einem größeren Raum, etwa von Kugel- oder Zylinderform, in dessen Mitte

[1]) Eine eingehende chemische Betrachtung über das Verhalten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe findet sich bei Wollers und Ehmcke a. a. O.

der Zündpunkt liegt, ist bisher nicht versucht worden. Auch stellt sich bei näherer Betrachtung heraus, daß in diesem Fall der Vorgang schon recht verwickelt ist. Viel einfacher liegen die Verhältnisse in zylindrischen Röhren, deren Länge ein Vielfaches ihres Durchmessers ist.

Mallard und Le Chatelier haben an **Röhren**, die an einem Ende geschlossen, am anderen offen waren und hier entzündet wurden, das erste Grundgesetz gefunden, nach dem sich die Entzündung fortpflanzt. Sie fanden, daß Gasmischungen der verschiedensten Art solange eine gleichbleibende Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme besitzen, als diese nicht durch Nebenumstände, wie Wärmeabgabe an die Wände (z. B. in zu engen Röhren) oder innere Bewegungen der Gasmasse (Wirbelung) oder Schwingungen der Gassäule, gestört wird.

Glasröhren von 10 bis 30 mm Lichtweite und 1 bis 3 m (und mehr) Länge wurden mit brennbaren Gemischen verschiedener Gase, hauptsächlich H_2, CO, CH_4, CS_2, C_2N_2 mit Sauerstoff oder Luft gefüllt und am offenen Ende entzündet. Die Geschwindigkeit der Flamme im Rohr wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt. Als beste erwies sich die photographische Aufnahme des leuchtenden Flammenbildes auf einem rasch rotierenden Film. Jedoch zeigte nur die Flamme des Schwefelkohlenstoffs die hierzu nötige Leuchtkraft, während z. B. Kohlenoxyd-Mischungen, obwohl mit intensiv blauer Flamme brennend, keine photographischen Eindrücke ergaben. Dabei wurde erkannt, daß sich die Flamme zuerst, z. B. bis $^1/_3$ der ganzen Rohrlänge, mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortbewegt, und diese Geschwindigkeit erwies sich bei einer und derselben Gasmischung in aufeinanderfolgenden Versuchen als unveränderlich, vorausgesetzt, daß die Röhren nicht enger als 10 mm waren.

Die Geschwindigkeit ist besonders bei Gas-Luftmischungen sehr mäßig und beträgt z. B. bei 40 Vol. Wasserstoff mit 60 Vol. Luft 4,8 m/sek. bei schwächeren und stärkeren Mischungen weniger.

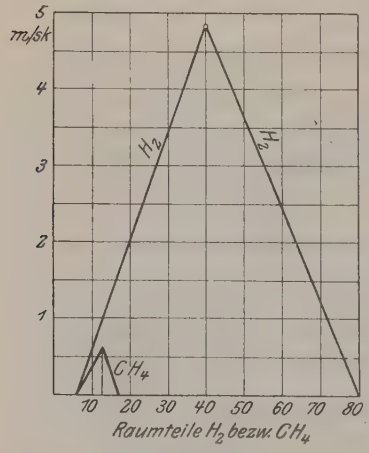


Fig. 195.

Die Methan (CH_4)-Luftmischungen sind noch weit langsamer; die Mischung mit 12,2 Vol. Methan erreicht den Höchstwert mit 0,62 m/sek.

Leuchtgas-Luftmischungen ergeben bei 17 Vol. Gasgehalt den Größtwert von 1,25 m/sek.

Mit dem Gasgehalt der Mischung nimmt die Geschwindigkeit proportional bis zum Größtwert zu, wie Fig. 195 für Wasserstoff und Methan zeigt, und dann wieder ab. Die größte Geschwindigkeit besitzen Mischungen, die den Sauerstoff ungefähr in der chemisch notwendigen Menge enthalten; jedoch liegt der Größtwert nach der Seite eines geringen Sauerstoffmangels. Größere Geschwindigkeiten als die Luftmischungen zeigen die Mischungen der Brenngase mit reinem Sauerstoff. Wasserstoff mit Sauerstoff erreicht bis 20 m/sek, ähnlich wie Methan und Schwefelkohlenstoff (22 m/sek).

Die Kohlenoxyd-Sauerstoffmischung ist mit 2 m/sek weitaus am langsamsten.

Diese erste und einfachste Art der Ausbreitung der Flamme wird nach Mallard und Le Chatelier durch die Wärmeleitung bedingt. Jede entflammte Gasschicht entzündet die ihr zunächst liegende, indem sie diese durch Abgabe eines Teiles ihrer Verbrennungswärme bis zur Entzündungstemperatur erhitzt[1]).

Bei den gleichen Versuchen entdeckten nun Mallard und Le Chatelier eine **zweite Art der Flammenfortpflanzung**, die mit unter Umständen bedeutend größerer Geschwindigkeit erfolgt. Nach Zurücklegen eines gewissen Weges, z. B. bei Röhren von

30 mm Durchm. und 1 m Länge nach 0,4 m
10 „ „ „ 3 „ „ „ 0,75 m

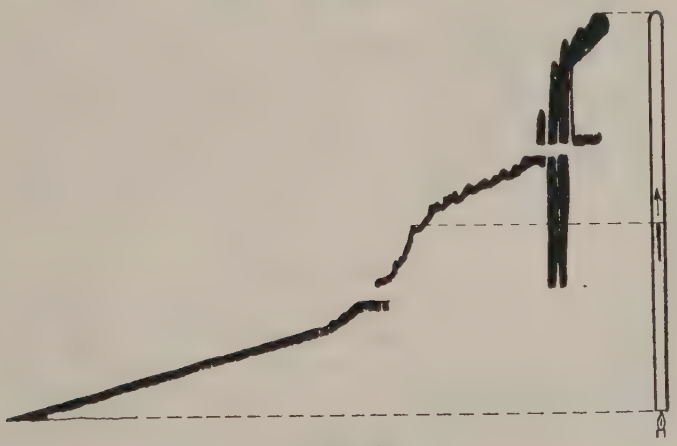


Fig. 196.

wird die Gestalt der Flamme, die bis dahin als eine nur wenige mm dicke, stark glänzende Fläche von konvexer Form erscheint, eine völlig andere. Die Flamme wird gänzlich unstät, verlängert sich bis auf 10 cm und mehr und führt schwingende Bewegungen aus. Gleichzeitig beginnt die Röhre einen oft äußerst starken Ton von sich zu geben.

Das photographische Bild der Flamme auf dem gleichförmig rotierenden Film, das bis dahin durch eine genau gerade Linie begrenzt war, wird wellenförmig mit einer Schwingungszahl bis zu 100 und mehr in der Sekunde. Fig. 196 zeigt die obere Begrenzung des Flammenbildes auf einem solchen Photogramm. Der gerade Teil entspricht der gleichförmigen, der zackige der schwingenden Verbrennung.

[1]) Über die theoretische Herleitung der Zündgeschwindigkeit brennbarer Gasgemische auf Grund der Gesetze der Wärmeleitung und der chemischen Dynamik vgl. Nusselt, Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1915, S. 872.

Bei den in der ersten Periode langsam brennenden Mischungen dauert dieser Schwingungszustand („mouvement vibratoire") so lange, bis die Flamme das geschlossene Ende der Röhre erreicht hat, worauf sie erlischt.

Die Geschwindigkeit, mit der die Flamme in dieser Periode fortschreitet, ist sehr veränderlich, wie auch Fig. 196 zeigt, aber immer größer als in der 1. Periode. So zeigte eine Mischung von CS_2 mit NO_2 in einer Röhre von 20 mm Lichtweite und 2 m Länge

während der	1.	Periode	(bis 0,8 m)	1,24 m/sek
„ „	2.	„	von 0,8—1,8 m	22,00 „
„ „	3.	„	„ 1,8—2,0 „	3,00 „

Die Geschwindigkeit in der Schwingungsperiode kann also bis zum 20fachen und noch mehr von derjenigen der 1. Periode anwachsen, aber sie ist unregelmäßig.

Bei nicht photographischen Untersuchungsmethoden, die den Beginn der Schwingungen nicht erkennen lassen, wird deshalb die Bestimmung der Flammengeschwindigkeit sehr unsicher, weil stets die Gefahr vorliegt, daß die Schwingungsbewegung teilweise oder ganz innerhalb der gemessenen Zeit liegt.

Die Schwingungen werden nach M. und Ch. eingeleitet durch das Ausströmen der verbrannten Gase und sie werden gesteigert durch die größere Lebhaftigkeit der Verbrennung, die mit den vorübergehenden Druck- und Temperatursteigerungen in der noch nicht verbrannten Masse verbunden ist.

Die Explosionswelle.

Bei den oben erwähnten Versuchen war bereits beobachtet worden, daß bei den in der 1. Periode schnell brennenden Gemischen die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit während der gesamten Verbrennungszeit gelegentlich bis auf mehrere 100 m/sek stieg. Die Messung noch höherer Geschwindigkeiten, wie sie offenbar in gewissen Phasen der Verbrennung auftreten mußten, war aber mit den Vorrichtungen von Mallard und Le Chatelier nicht möglich. Fast zu gleicher Zeit entdeckten nun Berthelot und Vieille die wichtige Tatsache, daß während einer gewissen Periode des Verbrennungsvorgangs die Geschwindigkeit bis auf einige 1000 m/sek anwachsen kann. Sie fanden z. B. für die Knallgasgemische von Sauerstoff mit

Wasserstoff	2810 m/sek
Kohlenoxyd . . .	1089 „
Methan	2287 „

Diese Werte ändern sich, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten während der Schwingungsperiode, während des Vorganges nicht; die Verbrennung pflanzt sich mit dieser ungeheuren Geschwindigkeit gleichförmig im Rohre fort. Spätere Versuche von Dixon[1]) und damit ausgeführte Rechnungen haben gezeigt, daß diese Geschwindigkeiten von der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit in dem verbrannten, sehr heißen Gase sind.

[1]) Philosoph. Transactions, 1903. Bd. 200.

Von Berthelot ist diese Erscheinung als Explosionswelle bezeichnet worden.

Nach Mallard und Le Chatelier entsteht die Explosionswelle nicht durch allmähliche Steigerung der Verbrennungsgeschwindigkeit, sondern stets plötzlich. Sie tritt auch durchaus nicht bei allen Gasmischungen auf, sondern vorzugsweise bei den rasch brennenden Mischungen mit Sauerstoff. Allerdings kann sie auch bei Mischungen gewisser Gase mit Luft vorkommen; niemals konnte sie mit Methan-Luftgemischen erzeugt werden.

Ihre Entstehung ist bei den Sauerstoff- und den Luftgemischen (allgemeiner bei den in der 1. Periode schnell oder langsam brennenden Gemischen) eine ganz verschiedene.

Bei den Sauerstoffgemischen folgt sie (in dem einerseits offenen Rohr mit Zündung an der Öffnung) unmittelbar auf die Periode der langsamen Verbrennung, wie Fig. 197 für die Mischung von Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff zeigt.

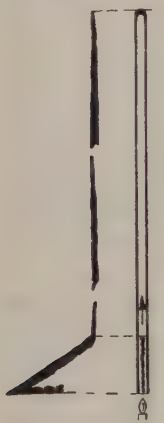


Fig. 197.

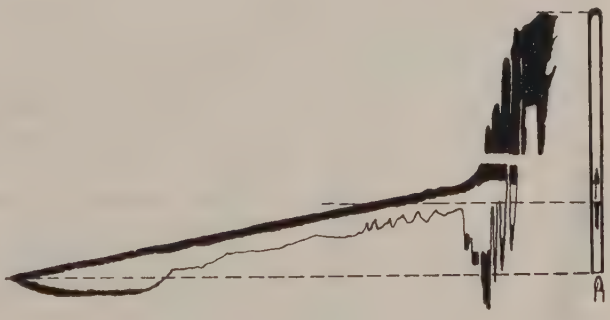


Fig. 198.

Bei den langsam brennenden Gemischen kann sie sich jedoch nur aus der Periode der heftigen Flammenschwingungen entwickeln, wie Fig. 198 für ein Gemisch aus CS_2 und NO_2 zeigt.

Die Explosionswelle ist stets von einer enormen, zerstörenden Druckentwicklung begleitet, wie sie beim gleichen Gemisch, wenn es im geschlossenen Gefäß in normaler Weise verbrennt, nicht möglich ist. Selbst die offenen Glasröhren von Mallard und Le Chatelier, die einen Druck von 100 at aushalten konnten, wurden, sobald die Explosionswelle auftrat, stets in ihrer ganzen Länge in Stückchen von mm-Größe zersplittert. Die Wirkung der Explosionswelle ist also eine im eigentlichen Sinne explosive, wie sie die festen und flüssigen Explosivstoffe (Dynamit, Nitroglyzerin) besitzen.

Die ruhige und verhältnismäßig langsame Drucksteigerung, die man z. B. von der Verbrennungsperiode der Gasmaschine kennt und

in einfacher Weise vorausberechnen kann, geht bei der Explosionswelle vollständig verloren. Sie weicht einer vielhundertfach rascheren und unberechenbaren, sehr hohen Druckentwicklung, die fähig ist, Zerstörungsarbeit zu verrichten. Ferner wird während der Dauer der Explosionswelle eine viel stärkere Lichtentwicklung beobachtet, die allerdings nur weniger als $^1/_{1000}$ Sek. andauert, während im gewöhnlichen Falle oft mehrere $^1/_{100}$ Sek. vergehen, ehe die Flamme verlischt. Daraus folgt, daß während dieser Zeit auch höhere Temperaturen herrschen müssen als im gewöhnlichen Falle.

Die Entstehung der Explosionswelle wird von Mallard und Le Chatelier so erklärt, daß das noch nicht verbrannte Gemisch durch irgendwelche Umstände an einer Stelle so stark komprimiert wird, daß dort Selbstzündung mit entsprechend sehr hohem Verbrennungsdruck stattfindet. Von da aus pflanzt sich dann die Entzündung explosionsartig fort, da jede folgende Schicht durch die vorhergehende noch stärker komprimiert wird, und nicht mehr die Wärmeleitung, sondern die bei hohen Temperaturen sehr rasche Druckfortpflanzung die Verbrennungsgeschwindigkeit bedingt. Explosionsartige Drücke müßten demnach auch entstehen, wenn ein brennbares Gasgemisch adiabatisch so hoch komprimiert wird, daß in der ganzen Masse gleichzeitig Selbstzündung entsteht. Jedoch liegen die Verhältnisse im geschlossenen Gefäß anders als in der offenen Röhre (Abschn. 77). Versuche zur Messung der wirklich durch die Explosionswelle verursachten Drücke scheinen zu fehlen.

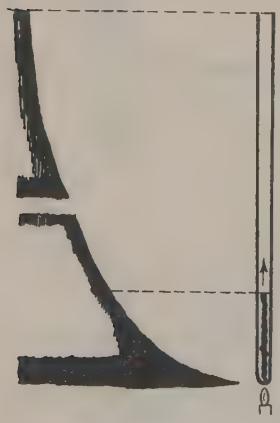


Fig. 199.

Ganz verschieden werden übrigens die Erscheinungen, wenn man die gleichen Gemische in der gleichen, einerseits offenen Röhre entzündet, aber nicht am offenen, sondern am geschlossenen Ende. Fig. 199 zeigt den zeitlichen Verlauf der Flammenkuppe bei einem Versuch von Mallard und Le Chatelier. Man erkennt, daß hier die Bewegung der Flamme von Anfang an gleichförmig beschleunigt ist, da ihr Weg ungefähr mit dem Quadrat der Zeit wächst, ganz im Gegensatz zum Verlauf bei Entzündung am offenen Ende. Man versteht, daß hier leicht die Geschwindigkeit am Ende so groß werden kann, daß die Verbrennung explosiven Charakter erhält. Dixon hat auf diese Weise sehr schöne Bilder von der Entwicklung und dem Verlauf der Explosionswelle, sowie der gleichzeitig auftretenden oder reflektierten Kompressionswellen erhalten[1]). Dabei sind auch genaue Messungen der Geschwindigkeit gelungen, die in voller Übereinstimmung mit den Berthelotschen Werten stehen. Auch Dixons Versuche sind ausschließlich mit zylindrischen Röhren ausgeführt.

[1]) Schemat. Darstellungen dieser Photogramme vgl. Nernst, Z. Ver. deutsch. Ing. 1905, S. 1426.

77. Verbrennungsgeschwindigkeit im geschlossenen Gefäß.

Versuche über die Verbrennung von Gasgemischen im geschlossenen Gefäß sind von vielen Seiten ausgeführt worden. Ihr Zweck war entweder, die bei dieser Art von Verbrennung entstehenden Maximaldrücke und Temperaturen oder die spezifischen Wärmen oder den Dissoziationsgrad bei hohen Temperaturen oder endlich die Verbrennungsdauer zu ermitteln. Die Dauer ergibt sich übrigens bei allen Versuchen, da immer der Druckverlauf in Funktion der Zeit festgestellt wird. Neuerdings ist es vielfach üblich geworden, aus Versuchen im Kugelgefäß die Verbrennungsgeschwindigkeit herzuleiten, ein Verfahren, das indessen nur Mittelwerte ergibt, die auf Kugelräume von anderem Durchmesser oder gar auf anders geformte Gefäße nicht übertragbar sind.

Wieder waren es Versuche und Rechnungen von Mallard und Le Chatelier, die zuerst nach allen erwähnten Richtungen zu grundlegenden Ergebnissen führten und vorbildlich auch für die neueren Versuche geblieben sind. Diese Forscher erkannten schon, daß die Kugelform der Verbrennungsraums am zweckmäßigsten für die Erforschung der Verbrennungsvorgänge im geschlossenen Gefäß sei. — „Wir gedachten natürlich unserem Untersuchungsgefäß kugelförmige Gestalt zu geben, die offenbar am rationellsten war. Aber wir ließen uns leider durch konstruktive Schwierigkeiten, die Verzögerungen veranlaßt hätten, davon abbringen. Wir dachten auch, offen gestanden, nicht, daß es besonders wichtig sei, gerade die Kugelform zu wählen. Überhaupt glaubten wir nicht, daß die Entflammung in einem weiteren Umfang auf regelmäßigen Kugeloberflächen erfolgen werde, — so unregelmäßig und sozusagen launenhaft war die von uns beobachtete Ausbreitung in Röhren. Die Erfahrung hat uns später gelehrt, daß zwischen diesen zwei Arten der Entflammung gar kein Zusammenhang besteht..... In einem Kugelraum ist in der Tat, wie wir erkannt haben, die Ausbreitung eine sehr regelmäßige und die Flamme berührt, wenn die Zündstelle gut zentral liegt, überall fast gleichzeitig die Gefäßwände."

Das Verbrennungsgefäß von Mallard und Le Chatelier war ein eiserner Zylinder von 170 mm lichtem Durchmesser und gleicher lichter Höhe, also mit 3,86 Liter Inhalt. Die Verbreitung der Flamme in einem solchen Zylinderraum unterscheidet sich, wenn in der Mitte gezündet wird, nur wenig von derjenigen im Raume der einbeschriebenen Kugel. Bei diesen wie bei allen späteren Versuchen wurde der im Gefäß, d. h. an dessen innerer Wand herrschende Druck vom Augenblick der Zündung an bis zur erfolgten Abkühlung durch ein registrierendes Manometer (Indikator) auf einer gleichförmig rotierenden Trommel aufgezeichnet.

M. und Ch. benützten eine schraubenfederartige Manometerröhre, die mit Wasser gefüllt war, das bis in die Bombe reichte. Die Änderungen des Druckes bewirken Verdrehungen der Feder. Bei neueren Versuchen z. B. denen von Langen[1]) und von Haeusser[2]) wurden gewöhnliche Dampfmaschinen-Indikatoren benützt; empfindlicher und fast frei von Massenwirkungen erwies sich eine Plattenfeder, die möglichst nahe der Innenwand angeordnet ist und ihre Formänderung auf den Spiegel eines optischen Indikators überträgt (Naegel, Pier, Bjerrum).

[1]) Z. Ver. deutsch. Ing. 1903, S. 622.
[2]) Forsch.-Arb. 25.

Fig. 200 zeigt ein Diagramm von Mallard und Le Chatelier (C_2N_2 mit Luft), Fig. 201 und Fig. 202 solche von der Bombe des Dresdener Laboratoriums[1]).

Bezüglich der Verbrennungsgeschwindigkeit fanden nun Mallard und Le Chatelier folgenden großen Unterschied gegen-

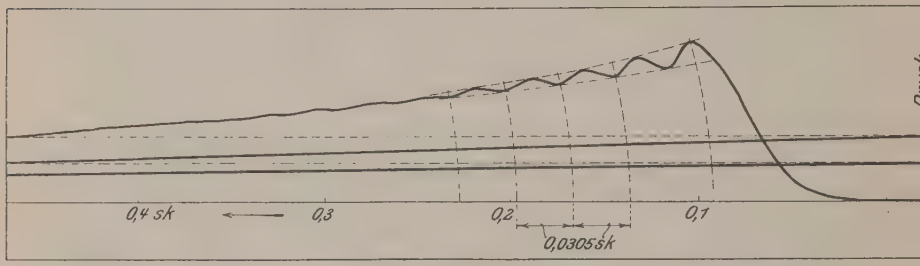


Fig. 200.

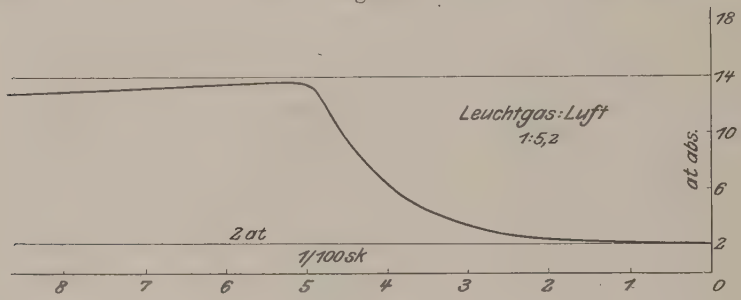


Fig. 201.

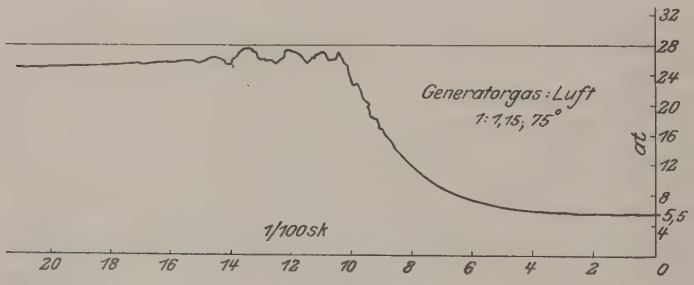


Fig. 202.

über den Röhrenversuchen. Dividiert man die gemessene Verbrennungszeit (d. h. die Zeit vom Zündungsaugenblick bis zum höchsten Verbrennungsdruck) durch den größten im Zylinder zu durchlaufenden Weg von 0,12 m, so erhält man z. B. für eine Methanluftmischung mit 8 % Methan ca. 0,94 m/sek gegen 0,23 m/sek im

[1]) Forsch.-Arb. 54, A. Naegel, Vers. über die Zündgeschwindigkeit explos. Gasgemische.

Rohr! Bei 10 % Methan wird im Zylinder 2,65 m/sek, im Rohr 0,40 m/sek. Die Geschwindigkeit im kurzen, geschlossenen Zylindergefäß ist also ein vielfaches von derjenigen im einerseits offenen, langen Rohr.

Dieses Ergebnis scheint für geschlossene Gefäße allgemeine Geltung zu haben. So erhielt z. B. Naegel in der Kugelbombe für ein Wasserstoffluftgemisch mit 21 % H_2 und 1 at Anfangsdruck 7,82 m/sek, Mallard dagegen im Rohr nur 2 m/sek. — Für ein Leuchtgasluftgemisch von 1,9 at mit 15 % Gasgehalt fand Haeusser eine Verbrennungsdauer von 0,030 Sek. in einem zylindrischen Gefäß von 40 mm Durchmesser und 260 mm Länge, bei Zündung im

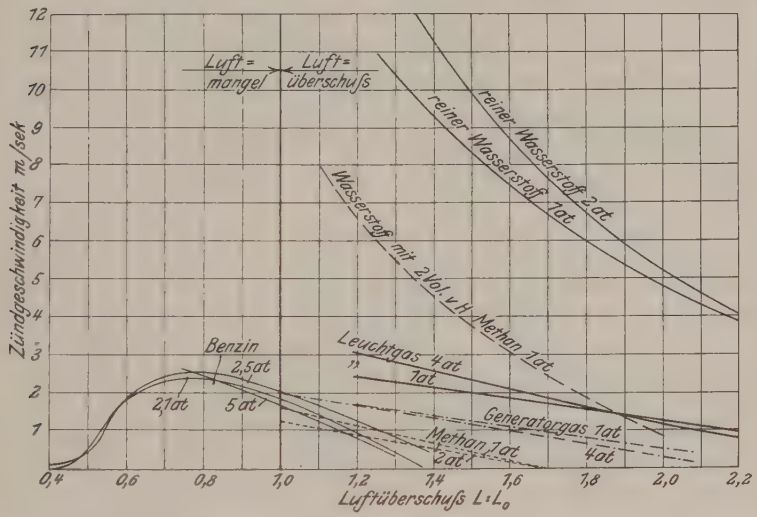


Fig. 203.

Abstand 180 mm vom Boden. Dies ergibt eine mittlere Geschwindigkeit von 0,18/0.03 = 6 m/sek. Naegel fand dagegen in der Kugelbombe von 400 mm Durchmesser für ein Leuchtgasgemisch von 16 % Gasgehalt bei 2 at, also fast gleichem Gemischzustand, nur 3,85 m/sek. Im kurzen, beiderseits geschlossenen Rohr von Haeusser wäre also die Geschwindigkeit noch wesentlich größer als in der Kugelbombe. Die Geschwindigkeit ist somit auch von der Form des geschlossenen Gefäßes stark abhängig. In welcher Weise sie bei gleicher Form von der absoluten Größe des Gefäßes abhängt, ist heute noch ganz unbestimmt. In zwei Kugeln von verschiedenem Durchmesser sind sicher die mittleren Geschwindigkeiten verschieden. Hätte z. B. die eine Kugel den doppelten Durchmesser der anderen, so müßte die Dauer der Verbrennung bei gleicher radialer Flammengeschwindigkeit in der größeren Kugel doppelt so groß sein wie in der kleineren. Dies ist aber sehr un-

wahrscheinlich, weil die größere Kugel den achtfachen Inhalt hat, dessen Entflammung wohl mehr als die doppelte Zeit beansprucht. Mallard fand, daß während eines großen Teiles der Verbrennungszeit in gleichen Zeiten etwa gleiche Volumina verbrennen. Unsere Kenntnis von der Verbrennungsgeschwindigkeit im geschlossenen Gefäß ist also noch sehr unvollständig.

Fig. 203 zeigt die an der mehrfach erwähnten Dresdener Kugelbombe von mehreren Beobachtern (Naegel, Neumann, Bucher) bei verschiedenen Gelegenheiten gemessenen Geschwindigkeiten in Zusammenstellung.

Schon Mallard und Le Chatelier haben versucht, die zeitliche Ausbreitung der Verbrennung im Kugelgefäß theoretisch zu verfolgen. Man denke sich von der noch nicht entzündeten Masse eine innere Kugel vom Radius OA, Fig. 204, abgegrenzt. Im Augenblick, wo diese Menge eben verbrannt ist, wird sie infolge ihrer Ausdehnung durch die Erhitzung einen größeren Kugelraum mit dem Radius OA' einnehmen. Gleichzeitig wird die noch nicht ver-

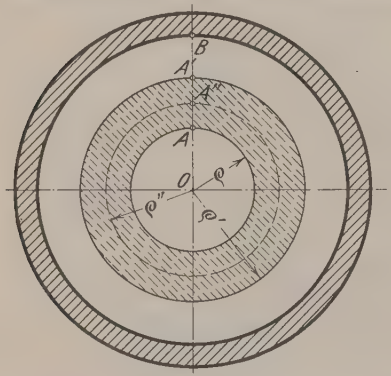


Fig. 204.

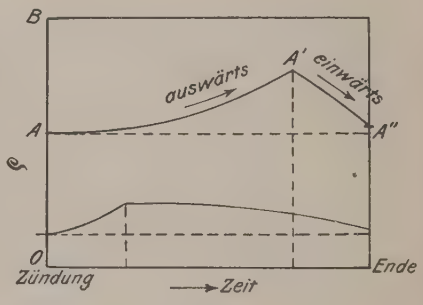


Fig. 205.

brannte hohlkugelige Masse von der ursprünglichen radialen Stärke BA zu einer Hohlkugel von der kleineren Stärke BA' zusammengedrückt sein. Es findet sonach während der Verbrennung zuerst eine Ausdehnung der inneren Schichten unter Zufuhr ihrer Verbrennungswärme und eine adiabatische Verdichtung der äußeren Schichten statt. Infolge der Ausdehnung wird die Verbrennungstemperatur zunächst kleiner als bei Verbrennung unter konstantem Volumen und somit kleiner als am Ende des Vorgangs. Andererseits werden die noch nicht verbrannten Schichten durch ihre Verdichtung vorgewärmt.

Von dem Augenblick an, wo die Kugelmasse bis A verbrannt und bis A' ausgedehnt ist, beginnt die Hohlkugelmasse $A'B$ zu brennen. Nachdem diese Masse (und mit ihr der ganze Kugelinhalt) verbrannt ist, muß sie infolge der Erhitzung und Ausdehnung wieder einen größeren Raum einnehmen, als zu Beginn ihrer Entzündung bei A'. Andererseits wird die Masse OA' hierdurch zusammengedrückt bis A''. Irgendeine kugelige Teilmasse erfährt also zunächst eine Ausdehnung und dann wieder eine Zusammendrückung, so daß jedes Element der Gasmasse zuerst radial nach außen, dann wieder radial zurückgetrieben wird. Trägt man die Wege eines Elements als Ordinaten zu den zugehörigen Zeiten als Abszissen auf, so erhält man Kurven wie Fig. 205[1]).

[1]) Nach A. Naegel, Forsch.-Arb. 54.

Bei näherer Verfolgung der Vorgänge findet man, daß die Endlage des Elements nicht mit der Anfangslage zusammenfällt Wenn jedoch am Ende der Verbrennung im Inneren überall die gleiche Verbrennungstemperatur herrschen soll, so muß auch jedes Teilchen, da von Wirbelungen abgesehen wird, wieder an seinen alten Platz zurückgelangen. Aus diesem Widerspruch folgt, daß die Temperatur am Ende der Verbrennung zunächst ungleich im Inneren verteilt ist und sich erst später durch Leitung und Strahlung ausgleichen muß.

Dieser Vorgang ist neuerdings auch von Naegel[1]) theoretisch untersucht worden. Es zeigt sich, daß die Temperatur am Ende der Verbrennung im Kern zunächst erheblich höher sein kann als am Rand, z. B. innen 2150° C, außen 1450°, oder in einem anderen Falle innen 1180°, außen 850°.

Diese ungleiche Temperaturverteilung wird nicht nur im Kugelgefäß, sondern auch in anders geformten Verbrennungsräumen mit konstantem Volumen auftreten, falls die verbrennende Gasmasse von Anfang an in Ruhe war. In den Gasmaschinen z. B. ist gerade die letztere Bedingung nicht entfernt erfüllt und die sehr heftige Wirbelbewegung wird wesentliche Temperaturunterschiede nicht aufkommen lassen (außer an Stellen, die wirbelfrei sind).

Eine technisch sehr wichtige Frage ist nun, ob die beiden anderen, bei der Verbrennung im Rohr festgestellten Ausbreitungsarten der Flamme, nämlich durch schwingende Bewegung der Gasmassen und durch die Explosionswelle auch im geschlossenen Gefäß vorkommen.

Wenn man an den oben geschilderten Verlauf der Verbrennung im Kugelgefäß denkt, so sollte man erwarten, daß infolge der unvermeidlichen und sehr schnell erfolgenden Auswärts- und Einwärtsbewegungen der Massenteilchen heftige Schwingungen in der brennenden Masse entstehen müßten.

Die verschiedenen Versuchsreihen, von Mallard und Le Chatelier bis heute, stimmen nun, soweit Mischungen von Brenngasen mit Luft in Betracht kommen, mit dem überein, was Naegel mit Bezug auf die eigenen Versuche ausspricht: „Das Auftreten der Explosionswelle konnte kein Mal bei den Versuchen festgestellt werden.“

Dagegen sind bei den Versuchen mit Kugelbomben von verschiedenen Beobachtern je nach dem Falle keine, mittelstarke oder sehr starke Schwingungen der verbrennenden Gasmasse festgestellt worden, die sich durch mehr oder weniger lautes Geräusch zu erkennen geben. „Bei den mittleren Gasgehalten beobachtete man ein deutliches Geräusch, welches erst merklich später als die Verbrennung einsetzte, bedeutend länger dauerte als die Verbrennung selbst und in seiner Stärke bald als ein Heulen, bald als ein schrilles Pfeifen empfunden wurde“ (Naegel).

„Die Verbrennungslinien im Indikatordiagramm verlaufen in der Regel ohne Schwingungen. Nur in der Nähe der höchsten Zündgeschwindigkeit bei den (Benzin-Luft-) Gemischen, die 20 bis 30 v. H. Luftmangel besitzen, zeigen sich Schwingungen im Diagramm, die mit zunehmendem Anfangsdruck so rasch wachsen, daß es bei 5 at nicht mehr möglich war, einwandfreie Diagramme zu erhalten. In Verbindung damit treten bei der Explosion Zündgeräusche auf,

deren Stärke mit steigendem Anfangsdruck ebenfalls zunimmt. Bei dem größten Anfangsdruck von 5 at wurde die Entflammung von einem starken, langanhaltenden Heulen begleitet" (Neumann, F. A. 79). Auch an der Nernstschen Kugelbombe wurden ähnliche Wahrnehmungen gemacht (Bjerrum).

Dagegen finden sich in den Berichten Mallards und Le Chateliers (kurze zylindr. Bombe) und Haeussers (lange zylindr. Bombe) keine Bemerkungen über Zündgeräusche.

Hiernach ist sicher, daß in der Kugelbombe unter Umständen sehr heftige Schallschwingungen des Gasinhalts als Folge der Verbrennung auftreten können, die vergleichbar sind mit den von Mallard und Le Chatelier beobachteten lauten Tönen bei der schwingenden Verbrennung im einerseits offenen Rohr. Sicher hat man es in beiden Fällen mit verwandten Erscheinungen zu tun.

Mit diesen Schallschwingungen können auch vorübergehende, lokale Drucksteigerungen verbunden sein, die u. U. erhebliche Beträge erreichen. Bei Versuchen von Neumann mit solchen Benzindampf-Luftgemischen (Kugelbombe), in denen Benzin im Überschuß vorhanden war (Luftmenge 0,67 bzw. 0,74 der theoretischen) zeigte sich, daß „bei 2,5 und 5 at Anfangsdruck der Druckanstieg den Charakter der Stetigkeit zu verlieren scheint. Nach einem Bruchteil der Verbrennungszeit zeigt die Drucksteigerung einen scharfen Knick, der die Folge eines heftigen Stoßes der Explosion ist, Fig. 206. Dieser Stoß war so stark, daß es besonderer Maßnahmen bedurfte, um den durch die Membran betätigten Spiegel in seiner Lage zu erhalten."

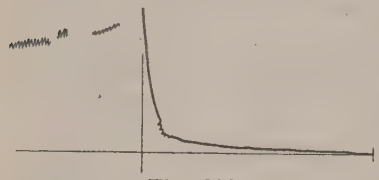


Fig. 206.

Die Frage ist nun, ob hier etwa die Ausbreitung der Flamme durch die Explosionswelle vorliegt. Dies ist zu verneinen. Die Drucksteigerung in der zweiten Hälfte der Verbrennungszeit erscheint zwar stark beschleunigt, aber die von dem Stoß an gerechnete mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit behält einen Wert, der auch im entferntesten nicht an die Geschwindigkeit der Explosionswelle heranreicht. Die ganze Verbrennungszeit beträgt 0,0972 sek, davon entfallen auf die stoßartige Verbrennung, in die fast der ganze Druckanstieg fällt, 0,0127 oder 1/80 sek.

Wird der ganze Kugelradius von 200 mm als Flammenweg betrachtet, so wird die mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit $0{,}2 \cdot 80 = 16$ m/sek. Dies ist das achtfache der gesamten mittleren Geschwindigkeit von 2,05 m/sek, aber von einer Explosionswelle, deren Geschwindigkeit ja 1000 m/sek weit übersteigt, ist keine Rede. Die Steigerung der Geschwindigkeit liegt vielmehr in den Grenzen, die Mallard und Le Chatelier für die „schwingende Verbrennung" gefunden haben.

Praktisch von größtem Interesse ist die absolute Druckerhöhung über den berechenbaren Höchstdruck hinaus, die als Folge der „schwingenden Verbrennung" entstehen kann. Hierauf erteilen die neueren Versuche keine zahlenmäßig bestimmte Antwort. Dagegen lassen sich aus Versuchen von Mallard und Le Chatelier einige Grenzwerte dafür ableiten.

Diese Forscher begannen ihre Versuche über die Verbrennung in Gefäßen mit einem Apparat, der sich für ihren Zweck insofern als viel zu empfindlich erwies, als er jeden noch so kurz dauernden Druckstoß anzeigte, der über den Enddruck der ruhigen Verbrennung hinausging. An den Boden des verhältnismäßig kurzen Verbrennungszylinders war eine von Deprez angegebene Druckmeßvorrichtung angeschlossen. Sie bestand nach Fig. 207 aus einem mit einer gespannten Feder belasteten Indikatorkolben, deren Spannung durch ein außen angehängtes Gewicht geprüft wurde. Zwischen einen Bund auf der Kolbenstange und den Deckel des Indikatorzylinders war eine querverschiebliche Zunge geklemmt, die nur durch die Reibung festgehalten war. Überstieg die Pressung im Zylinder die Federbelastung, so wurde die Zunge, falls die Belastung lange genug andauerte, ganz verschoben. War der Druck nur ein sehr kurz andauernder, so verschob sich die Zunge um ein desto kürzeres Stück (z. B. 3, 2, 1 mm und weniger), je kürzer der Druckstoß dauerte.

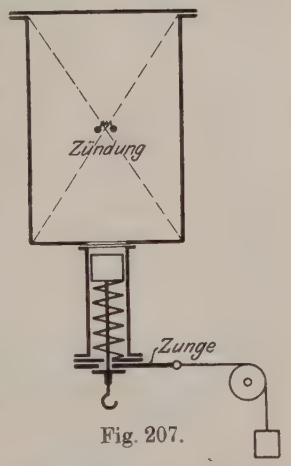


Fig. 207.

Nun zeigte sich bei den rasch brennenden („brisanten") Gemischen und zwar von

Wasserstoff und Sauerstoff,
„ „ Luft,
Kohlenoxyd „ Sauerstoff,
Methan „ „

wenn sie in der jeweiligen Knallgas-Mischung oder mit etwas überschüssigem Brenngas verbrannt wurden, folgende Eigentümlichkeit, die bei den langsamer brennenden Gemischen nicht gefunden wurde. Bei Federbelastungen, die bestimmt höher waren, als der normale Verbrennungsdruck, traten Bewegungen der Zunge in der Größe von 3—1 mm und weniger auf. So ergab sich z. B. bei einer Mischung von 40 Raumt. Sauerstoff mit 60 Teilen Wasserstoff, daß bei einer Federspannung entsprechend 23 Druckeinheiten die Zunge eben noch zuckte, beim Druck 22 sich um 1 mm, bei 21 um 1 mm, bei 20 um 2 mm, bei 19 um 3 mm bewegte und beim Druck 17 völlig ausgelöst wurde.

Während der Verbrennung müssen also Pressungen auf den Kolben wirken, die zwar genügen, um ihn unter Überwindung der Spannung 23 noch zu bewegen, jedoch zu kurze Zeit dauern, um die Zunge sich ganz auslösen zu lassen. Nur der kleinste Druck von 17 Einheiten hat die hierzu nötige Dauer gehabt. Setzt man diesen identisch mit dem normalen Verbrennungsdruck, so hat der höchste, vorübergehende Druck $23/17 = 1{,}35$ oder 35 v. H. mehr betragen. In einem anderen Falle, bei 85 v. H. Wasserstoff, 15 v H. Sauerstoff, war dieses Verhältnis $19/13 = 1{,}45$.

Auch hiernach ist wohl als sicher anzunehmen, daß die in Röhren nachgewiesene Explosionswelle mit ihrer gewaltigen Druckentwicklung in geschlossenen Gefäßen von mäßig langer Zylinderform **selbst bei den brisantesten Gemischen nicht vorkommt.** Dagegen muß bei brisanten Mischungen immerhin mit gelegentlicher übernormaler Druckentwicklung gerechnet

werden, wobei der normale Verbrennungsdruck um einen erheblichen Betrag, z. B. um 50 v. H. überschritten werden kann. Von großer Bedeutung ist jedenfalls neben der Zusammensetzung des Gemisches die Form und Größe des Verbrennungsraums und die Lage des Zündpunktes[1]). Diese technisch sehr wichtige Frage — man denke nur an die hoch beanspruchten Zylinder der Benzinmotoren für Automobile, Luftschiffe und Flugmaschinen — ist bis jetzt nur unzureichend geklärt. Auch sind in diesem Zusammenhang Versuche zu vermissen, die den Einfluß der Anfangstemperatur auf die Verbrennungsgeschwindigkeit und die etwaigen Drucküberschreitungen bei brisanten Gemischen erkennen ließen.

In seinen Veröffentlichungen zur Gasturbine hat neuerdings Holwarth die Drucküberschreitungen bei brisanten Verbrennungen auf Grund eines Gedankenganges zu berechnen versucht, der sich auch bei Mallard und Le Chatelier zur Erklärung der Explosionswelle findet. Hierbei zeigte Holzwarth, daß die Erscheinung der Drucküberschreitung keineswegs auf die sogenannten brisanten Mischungen beschränkt ist, sondern selbst bei den langsam brennenden Kraftgas-Luftgemischen vorkommen kann, vorausgesetzt, daß ihre Anfangstemperatur hoch genug ist.

Wie oben erläutert, wird während der allmählichen Verbrennung im geschlossenen Gefäß die jeweils noch nicht verbrannte Masse durch die schon verbrannten und sich ausdehnenden Massen adiabatisch komprimiert. Steigt nun hierbei die Temperatur der nicht verbrannten Massen bis auf ihre Entzündungstemperatur T_e — was um so leichter eintritt, je höher die Anfangstemperatur T_0 des Gemisches ist —, so entzünden sich diese Massen in allen ihren Teilen gleichzeitig; die allmähliche Verbrennung mit meßbarer Geschwindigkeit wird in diesem Augenblick durch eine plötzliche Verbrennung der Restmassen abgelöst, die mit höchster, nicht angebbarer Geschwindigkeit vor sich geht und infolgedessen, wie wir sehen werden, explosiven Charakter trägt. Wenn nämlich diese Verbrennung so rasch erfolgt, daß die Gase keine Zeit haben, sich auszudehnen, so erfahren sie eine Temperatursteigerung, die gleich ist derjenigen bei der Verbrennung unter konstantem Volumen. Wenn nun die in gewöhnlicher Weise berechenbare Endtemperatur für die Gesamtmasse der im Gefäß vom konstanten Rauminhalt V verbrennenden Gasmischung gleich T_1 ist, so ist die Steigerung der Temperatur $T_1 - T_0$ und so groß muß auch der Temperaturanstieg der bei konstantem Volumen explodierenden Restmasse sein. Die Endtemperatur dieser Massen ist daher, da ihre Anfangstemperatur T_e war, gleich

$$T_e + T_1 - T_0,$$

also um $T_e - T_0$ höher, als die normale Verbrennungstemperatur T_1.

Diese Temperatur kann allerdings bei der sofort einsetzenden Ausdehnung der explodierenden Massen nur von äußerst kurzer Dauer sein, aber ihr Auftreten genügt, um auch den Druck dieser Teilmassen (nicht etwa den Druck im ganzen Gefäß) nach Maßgabe der Erhitzung bei konstantem Volumen zu steigern. Auch dieser explosive Druck kann nur (einen Augenblick lang) entstehen, wenn die Explosion rascher erfolgt, als sich der Druck in einer erhitzten Gasmasse fortpflanzt (Schallgeschwindigkeit).

---

[1]) Auch die Wandungstemperatur, die durch die Kühlung mit bedingt wird, ist sicher von Bedeutung. Verf. hat einmal bei einem leerlaufenden Leuchtgasmotor, der unmittelbar nach längerem Betrieb wieder angelassen wurde, ohne das Kühlwasser anzustellen, derartig heftige Stöße beobachtet, daß nichts übrig blieb, als die Maschine sofort stillzusetzen. Vgl. hierzu auch das Folgende.

Wird nun der kurz vor der Teilexplosion erreichte Druck der allmählichen Verbrennung mit p' bezeichnet (irgendein Punkt auf dem Druck-Anstieg der Verbrennung nach Fig. 200—202), und ist p_e der bei der Explosion entstehende momentane Höchstdruck, so gilt

$$\frac{p_e}{p'} = \frac{T_e + T_1 - T_0}{T_e}$$

oder

$$p_e = p' \cdot \left(1 + \frac{T_1 - T_0}{T_e}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Um nun p_e berechnen zu können, muß erst der Druck p' bekannt sein, mit dem die Explosion einsetzt, und dies führt gleichzeitig auf die Frage, unter welchen Bedingungen Teilexplosionen der beschriebenen Art überhaupt möglich sind.

Zu der durch adiabatische Verdichtung der noch nicht verbrannten Massen entstandenen Temperatur T_e gehört der Druck p'. Nach dem Gesetz der adiabatischen Verdichtung besteht der Zusammenhang zwischen diesen Werten und den Anfangsbeträgen T_0 und p_0

$$\frac{T_e}{T_0} = \left(\frac{p'}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

oder

$$\frac{p'}{p_0} = \left(\frac{T_e}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Zwischen dem normalen Enddruck p_1, der normalen Endtemperatur T_1 und den Anfangswerten p_0 und T_0 besteht ferner die Beziehung für konstantes Volumen

$$\frac{p_1}{p_0} = \alpha \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Der Kontraktionskoeffizient α wird im folgenden der Einfachheit wegen gleich 1 gesetzt. Nun ist p' stets ein Bruchteil von p_1, die Teilexplosion kann mehr oder weniger früh einsetzen, bevor die ganze Verbrennung beendigt ist. Wir setzen daher

$$p' = \varphi \cdot p_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

mit $\varphi < 1$.

Mit Gl. 5 wird aus Gl. 4

$$\frac{p'}{p_0} = \varphi \cdot \frac{T_1}{T_0}.$$

Durch Gleichsetzen mit Gl. 3 folgt hieraus

$$\varphi \cdot \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{T_e}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$

und hierin

$$T_1 = \frac{T_e}{\varphi} \cdot \left(\frac{T_e}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

oder, wenn man T_0 in T_1 ausdrücken will

$$T_0 = \frac{T_1}{\varphi^{\frac{k}{k-1}}} \cdot \left(\frac{T_e}{T_1}\right)^k \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6a)$$

Die Gleichungen 6 und 6a stellen die Bedingung dar, die erfüllt sein muß, damit Teilexplosionen auftreten können. T_e hat in diesen Gleichungen die in Abschn. 75 für die Zündungstemperatur angegebenen Werte, ist also im

wesentlichen nur von der Zusammensetzung des brennbaren Gemisches ab- abhängig. Der Exponent k hat den gewöhnlichen Wert des adiabatischen Exponenten, der bei zweiatomigen Gasen bis zu einigen Hundert Grad nur wenig von 1,4 abweicht, bei mehratomigen Gasen (z. B. Methan-Luftmischungen) etwas kleiner ist. φ kann höchstens 1 erreichen. In diesem Falle findet keine Teilexplosion statt, weil gerade in dem Augenblick, wo diese auftreten könnte, der normale Höchstdruck erreicht, d. h. die Verbrennung zu Ende ist. Je kleiner φ wird, in um so größeren Bruchteilen der Masse findet explosive Verbrennung statt.

Um die Grenzen der Explosionsfähigkeit eines Gemisches festzustellen, haben wir daher $\varphi = 1$ zu setzen, womit Gl. 6 ergibt

$$T_{1\,min} = T_0 \cdot \left(\frac{T_e}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Soll also ein Gemisch explosionsfähig sein, so muß es eine normale Verbrennungstemperatur ergeben, die mindestens den Wert nach Gl. 7 erreicht. Schreibt man Gl. 7 in der Form

$$T_{1\,min} = \frac{T_e^{\frac{k}{k-1}}}{T_0^{\frac{1}{k-1}}}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7\,a)$$

so erkennt man, daß diese Mindesttemperatur um so höher sein muß, je niedriger die Anfangstemperatur ist. Setzt man als Mittelwerte

$$T_e = 600 + 273 = 873 \qquad k = 1{,}38,$$

so wird

$$\log T_{1\,min} = 10{,}70528 - 2{,}63 \cdot \log T_0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7\,b)$$

Hieraus folgt für

$t_0 =$	0°	50°	100°	150°	200°	300°	400°
$T_0 =$	273	323	373	423	473	573	673 abs
$t_{1\,min} =$	19600	12500	8500	6000	**4400**	**2560**	**1580° C**
$t_{1\,min} - t_0 =$	19600	12450	8400	5850	**4200**	**2260**	**1180° C.**

Damit also Gasgemische bei Anfangstemperaturen zwischen 0° und 100° C explosible Eigenschaften im obigen Sinne besitzen könnten, müßten durch den normalen Verbrennungsvorgang Temperatursteigerungen um 8400 bis 20000° eintreten. Solche Gemische existieren nicht. Jedoch wird schon bei 200 bis 300° Anfangstemperatur die Sachlage ganz anders. Bei 200° ist allerdings noch die gewaltige Temperatursteigerung von 4200° erforderlich, um nur die Grenze der Explosionsfähigkeit zu erreichen. Mallard und Le Chatelier gaben an, daß bei Verbrennung von C_2N_2 mit 1 Raumt. Sauerstoff die Endtemperatur 4190° war. Mit Wasserstoff-Knallgas wurden Temperaturen über 3300° C erreicht. Temperatursteigerungen um 2000° sind, wie aus Taf. I, Bd. I zu entnehmen, bei technischen Gasgemischen gewöhnliche Werte.

Solche Gemische werden also explosionsfähig, sobald ihre Anfangstemperatur etwa 300° übersteigt.

Bei den oben an Versuchen nachgewiesenen Drucküberschreitungen lag die Anfangstemperatur immer weit unter 100°. Diese haben also eine andere Ursache, vermutlich die Schwingungen der brennenden Masse, durch die allerdings auch Teilexplosionen entstehen könnten.

Der andere Fall liegt in den Gas- und Benzinmaschinen vor. Kraftgas wird vor der Entzündung meist bis etwa 12 at verdichtet. Das angesaugte Gemisch hat wenigstens 70° Temperatur, so daß am Ende der Kompression eine Temperatur herrscht, die sich aus

$$\frac{T}{273 + 70} = 13^{\frac{0{,}38}{1{,}38}}$$

zu 441 °C berechnet. Die Mischung hat also, wenn sie 2000° normale Temperatursteigerung besitzt, eine ziemlich bedeutende Explosionsfähigkeit. Aus Gleichung 6 folgt

$$\varphi = \frac{T_0}{T_1} \cdot \left(\frac{T_e}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}}.$$

Setzt man $T_0 = 441 + 273 = 714$, $T_1 = 714 + 2000 = 2714$, $T_e = 650 + 273 = 923$, so wird $\varphi = {}^2/_3$. Die Explosion setzt ein, nachdem die Drucksteigerung ${}^2/_3$ des berechenbaren Wertes erreicht hat, also bei einem Druck

$$p' = \tfrac{2}{3} p_1$$

oder

$$p' = \tfrac{2}{3} p_0 \cdot \frac{T_1}{T_0} = \tfrac{2}{3} \cdot 13 \cdot \frac{2714}{714} = 33 \text{ at}.$$

Der momentane Explosionsdruck[1]) müßte nach Gl. 1 steigen bis

$$p_e = 33 \cdot \left(1 + \frac{2000}{923}\right) = \mathbf{105 \text{ at}!}$$

Wenn nun auch in Wirklichkeit so hohe Drücke nicht erreicht werden, schon weil die Abkühlung durch die Wände die Temperaturen herabsetzt, so erkennt man doch, daß in den Gasmaschinen mit hoher Kompression, besonders bei scharfen Gemischen eine Neigung zu erheblichen **örtlichen** Drucküberschreitungen vorliegt. Im praktischen Gasmaschinenbetrieb vermeidet man mit Recht das Arbeiten mit zu scharfen Gemischen, da hierbei unter Umständen die heftigsten Stöße entstehen. Gefährlich wird aber die Sachlage erst, wenn die Temperatur der Wandungen infolge ungenügender Kühlung das erfahrungsgemäß zulässige Maß übersteigt[2]), wie es z. B. bei dauernd überanstrengten Flugmaschinen-Motoren vorkommen kann.

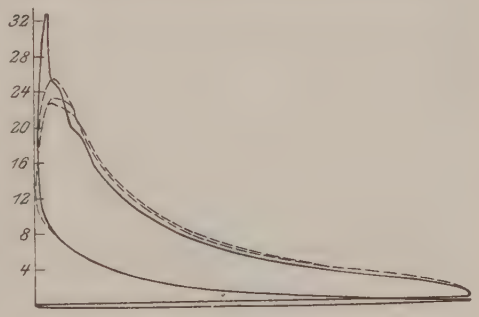


Fig. 208.

Ein bemerkenswertes Diagramm einer Leuchtgasmaschine (15 at Verdichtung) zeigt Fig. 208. Mitten zwischen normalen Verbrennungen zeigte sich plötzlich eine Drucküberschreitung um 6—8 at[3]).

Der Einfluß der inneren Bewegung (Wirbelung) einer Gasmischung auf die Verbrennungsdauer.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß sich in einer Gasmischung, die in innerer Bewegung ist, die an einer Stelle eingeleitete Ent-

[1]) Der Indikator braucht die Höchstdrücke nicht unbedingt anzuzeigen, da diese u. U. an anderen Stellen des Innenraumes entstehen, als da wo die Indikatorbohrung sitzt, und sich nicht im ganzen Raum verbreiten. Die ungeheuer kurze Dauer dürfte überhaupt ihren Nachweis äußerst erschweren. Daß die Reaktionsgeschwindigkeit die nötigen Beträge erreichen kann, zeigt das Auftreten der Explosionswelle in Röhren.

[2]) Vgl. Fußbemerkung S. 456.

[3]) Frühzündung, wie sie wohl bei dem ausgezogenen Diagramm vorliegt, bewirkt auch normal einen höheren Druck als Totpunktzündung.

zündung in anderer Weise fortpflanzen muß, als in einer ruhenden Gasmasse. Die Flamme wird hier nicht nur durch Wärmeleitung von Schicht zu Schicht, sondern auch durch ihre eigene Bewegung weitergetragen. Daß auch in diesem Falle, wie früher für ruhende Gemische festgestellt, schärfere Gemische rascher verbrennen als schwächere, ist zu erwarten.

Im Gasmaschinenbau ist dies eine wohlbekannte Tatsache, die durch Indikatordiagramme wie Fig. 209 und 210 veranschaulicht wird. In dem Leerlaufdiagramme Fig. 180, wobei die Maschine mit gasreichem Gemisch arbeitete, verläuft die Verbrennung sehr viel rascher als in Diagr. 181, das sich bei gasarmem Gemisch ergab.

In den Gasmaschinen-Zylindern liegt dieser Grundfall vor. Das während der Ansaugung mit einer mittleren Geschwindigkeit von 30/40 m/sek in den Zylindern einströmende Gasgemisch ist schon infolge der vorangehenden Mischung von Gas und Luft in lebhafter innerer Bewegung und durch die plötzliche Hemmung der

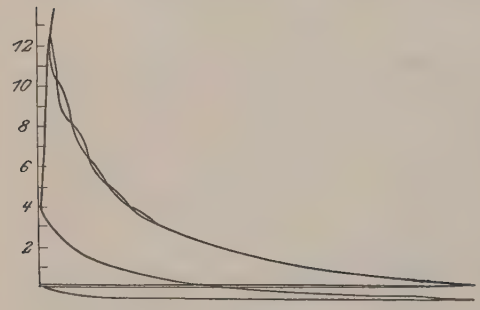


Fig. 209.

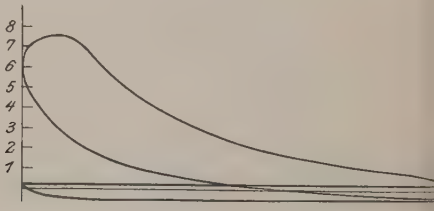


Fig. 210.

Stromgeschwindigkeit im Zylinder wird eine gewaltige Wirbelbewegung in der Gesamtmasse hervorgerufen. Nun vergeht zwar vom Ende des Ansaugens bis zum Zündbeginn fast ein voller Hub, währenddessen die Masse komprimiert wird. Bei dem raschen Gang der Maschinen ist diese Zeit aber stets sehr kurz, z. B. bei 200 minutl. Umdr. 3/20 sek, bei 1200 Umdr. nur 1/40 sek. In dieser Zeit kann sich der Gasinhalt unmöglich beruhigen. Er wird am Ende der Kompression noch eine um so stärkere innere Bewegung besitzen, je rascher die Maschine läuft.

Schon Mallard und Le Chatelier berichten, daß bei Versuchen von Schloesing und Mondésir zur Untersuchung des Verbrennungsvorgangs in Gasmaschinen der große Einfluß erkannt worden ist, den die innere Bewegung auf die Verbrennungsdauer von Gasmischungen ausübt. „Sehr langsam brennende Gasgemenge können Gelegenheit zu sozusagen augenblicklichen Verbrennungen, d. h. zu eigentlichen Explosionen geben, wenn man im Augenblick der Verbrennung eine innere sehr lebhafte Bewegung hervorruft.“

In neuester Zeit hat sich besonders Dugald Clerk[1]) eingehend mit dieser Frage befaßt. Clerk war durch viele Beobachtungen und Vergleiche schon seit längerer Zeit zu der Ansicht gekommen, „daß Gasmaschinen unausführbar wären, wenn die Verbrennungsdauer im Gasmaschinen-Zylinder dieselbe wäre, wie bei den Verbrennungsversuchen im geschlossenen Gefäß. In einer Gasmaschine mit 150 minutlichen Umdrehungen, also 0,2 sek Hubdauer, würde es unmöglich sein, bis zum Ende des Hubes den Höchstdruck zu erhalten (da dessen Entwicklung in der Bombe selbst etwa 0,2 sek in Anspruch nimmt!). In einer gewöhnlichen Maschine, die mit 150 Umdrehungen läuft, wird der Höchstdruck schon nach 1/20 bis 1/30 sek erreicht. Eine vollständige Erklärung dieses Unterschieds fehlte bis dahin, als ich im Laufe einiger Versuche fand, daß die Dauer des Druckanstiegs in der gleichen Maschine sich mit der Umdrehungszahl änderte, abnehmend mit wachsender Drehzahl, und daß dies der Turbulenz oder Wirbelbildung zu verdanken war, die durch das Einströmen des Gases beim Saughub entsteht und während des Verdichtungshubes fortdauert".

Den Beweis dafür erbrachte Clerk an der Maschine selbst. Er ließ sie zunächst normal laufen, wobei sich ein gewöhnliches Diagramm mit rascher Verbrennung ergab. Dann wurde die Zündung für einige Hübe abgestellt und ebenso, nachdem frisches Gemisch im Zylinder war, die Einlaß- und Auslaßsteuerung, während die Maschine weiterlief. Auf diese Weise beruhigte sich die heftige innere Bewegung der Gasmasse, und als die Zündung wieder angestellt wurde, ergab sich eine Verbrennungslinie mit so bedeutender Verzögerung der Verbrennung, daß das Diagramm einen für den Gasverbrauch sehr nachteiligen Verlauf nimmt. Daraus folgert Clerk, daß die Wirbelung infolge des Ansaugens als eine Grundbedingung der raschen Verbrennung und als eine Lebensfrage der Maschine zu betrachten sei. Clerk findet die Verbrennungsgeschwindigkeit in einer laufenden Gasmaschine 4 bis 5 mal so groß, als bei Bombenversuchen.

Zu gleicher Zeit wie Clerk untersuchte Hopkinson den Einfluß der Turbulenz auf die Verbrennungsdauer auf ganz anderem Wege. In der Mitte eines zylindrischen Verbrennungsraums von 300 mm Durchmesser und 300 mm Länge befand sich ein kleiner Ventilator. Durch verschiedene Umdrehungszahlen desselben konnten verschiedene Wirbelungsgrade hervorgebracht werden. Die Versuche ergaben ein bedeutendes Wachstum der Verbrennungsgeschwindigkeit infolge der Gasbewegung. Bei einer Mischung von 1 Raumteil Leuchtgas und 9 Raumteilen Luft war die Verbrennungszeit bei ruhendem Ventilator 0,13 sek. Lief der Ventilator mit 2000 minutlichen Umdrehungen, so brauchte die Verbrennung nur 0.03 sek, bei 4500 minutlichen Umdrehungen nur 0.02 sek, also nur den sechsten Teil der Zeit im ruhenden Gas.

---

[1]) Engineering 1913, 2. Halbj., S. 61.

Holzwarth fand für die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Leuchtgas-Luftgemisches von 475 Cal/cbm Heizwert in den Kammern seiner Gasturbine rd. 9,5 m/sek gegen 1 bis 2 m/sek in der Kugelbombe. Bei der letzteren Geschwindigkeit wäre eine Gasturbine nicht ausführbar.

78. Die Oberflächenverbrennung oder flammenlose Verbrennung.

Unter Oberflächenverbrennung versteht man die Verbrennung eines Gemisches aus Brenngas und Luft in inniger Berührung mit einem hocherhitzten festen Körper. Da bei dieser Art der Verbrennung keine sichtbare Flamme entsteht, vielmehr der Verbrennungsvorgang sich nur durch Glühen des festen Körpers kundgibt, so bezeichnet man die Verbrennung auch als flammenlos.

Die Grunderscheinungen sind folgende. Drückt man ein brennbares Gemisch, das die zur Verbrennung nötige oder eine größere Luftmenge enthält, durch eine poröse Platte aus feuerfestem Material und entzündet das Gas auf der Austrittsseite der Platte, so brennt es zunächst unter Flammenentwicklung im Luftraum. Sobald sich aber die Oberfläche der Platte hinreichend erhitzt hat, verschwindet die Flamme. Die Verbrennung findet von da ab im Inneren des Körpers, d. h. in den Porenräumen statt, und die Platte gerät infolgedessen in dem der Austrittsseite zu gelegenen Teil in starkes Glühen. Dagegen bleibt sie, bei genügender Gasgeschwindigkeit, auf der Eintrittsseite so kalt, daß sich die Gase an der inneren Oberfläche noch nicht entzünden. Die Verbrennung findet also ausschließlich im Inneren des festen porösen Körpers statt.

Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn man das Gasluftgemisch durch einen Haufen grobkörnigen, feuerfesten Materials führt. Die Verbrennung zieht sich kurze Zeit nach der am Austritt aus dem Haufen eingeleiteten Entzündung in das Innere zurück, und die geschichtete Masse gerät in heftiges Glühen ohne Flammenentwicklung an ihrer Oberfläche.

Von besonderem technischem Interesse ist die Verwendung dieser Verbrennungsart zur Dampferzeugung mittels Heizrohrkesseln. Die Heizrohre von 75 mm Lichtweite und 1 bis 1,5 m Länge sind in ihrer ganzen Länge mit feuerfestem Material von etwa 10 mm Korngröße angefüllt. Das Gasluftgemisch wird dem einzelnen Heizrohr durch ein 13 mm weites Loch in einem feuerfesten Pfropfen zugeführt, durch den das Heizrohr auf der Eintrittsseite geschlossen ist. Zum Durchsaugen der Gase durch die Heizröhren ist ein Unterdruck von 500 mm Wassersäule am Austrittsende des Kessels erforderlich, der durch einen Ventilator erzeugt wird. Die Verbrennung stellt sich nach kurzer Zeit so ein, daß sie unmittelbar hinter dem Pfropfen beginnt. Sie erstreckt sich keineswegs auf den ganzen Durchmesser und noch viel weniger auf die ganze Länge der Heizrohre. Vielmehr ist die Verbrennung schon innerhalb einer Rohrstrecke von etwa 100 mm beendigt, und der Durchmesser der Verbrennungszone beträgt nicht mehr als 25 mm. In diesem sehr kleinen zylindrischen Raum von 100 mm Länge und 25 mm Durchmesser gerät die Rohrfüllung in hohe Weißglut. Die Wärmeabgabe nach außen in der Umgebung dieser Zone ist so stark, daß in der Nähe der Wand

die feuerfeste Masse nur noch rotglühend ist und die Heizrohre nicht beschädigt werden. Die Füllung der Rohre hinter der Verbrennungszone dient lediglich der rascheren Wärmeübertragung an die Rohrwände. Am Ende der Heizrohre treten die Verbrennungsgase mit nur etwa 200° aus. Diese Kessel besitzen die bisher unerhörte stündliche Verdampfungsfähigkeit von 105 bis 150 kg Dampf für 1 qm Heizfläche (gegenüber höchstens 40 kg in anderen Kesseln).

Die Tatsache, daß sich die Verbrennung im Inneren der feuerfesten Masse vollzieht, erklärt sich daraus, daß sich diese Masse einige Zeit nach der Entzündung des Gasgemisches durch Wärmestrahlung von der Flamme aus erhitzt. Sobald eine Schicht die Entzündungstemperatur von 550° bis 600° erreicht hat, muß die Gasmischung sich an ihr entzünden. Ist dies geschehen, so erhitzt sich das feuerfeste Material sehr rasch bis auf tiefere Schichten (entgegen der Gasströmung) und die Zone, in der die Verbrennung beginnt, rückt infolgedessen immer tiefer in die feste Masse hinein. Diese erreicht auch bald an der Austrittsseite Temperaturen, die der Verbrennungstemperatur des Gemisches gleichkommen. Durch diese heißen Schichten können keine Gasteilchen unverbrannt hindurchgelangen, sofern nur für Gegenwart des nötigen Sauerstoffs gesorgt ist, und man versteht, daß die auf diese Weise bewirkte Verbrennung eine sehr vollkommene sein muß, auch ohne den bei gewöhnlicher Verbrennung nötigen Luftüberschuß[1]). Zur Erklärung dieses Umstandes und der großen Raschheit der Verbrennung hat man auch die katalytische (d. h. die Reaktion beschleunigende) Mitwirkung der hoch erhitzten inneren Oberflächen herangezogen[2]).

Die Untersuchung und technische Ausgestaltung der Oberflächenverbrennung ist in erster Linie Bone in England und Schnabel in Deutschland zu verdanken[3]). Die praktische Anwendung des Verfahrens auf die Heizung von Dampfkesseln und industriellen Öfen, die seit dem Jahre 1913 versucht wurde, begegnete erheblichen Betriebsschwierigkeiten[4]). Insbesondere zeigte sich bei

---

[1]) Dies wird als ein Hauptvorzug dieser Feuerungsart gegenüber den gewöhnlichen Feuerungen angeführt und kann es auch sein, besonders wenn es vorzugsweise auf Erzielung sehr hoher Verbrennungstemperaturen ankommt. Mit Recht wird aber von G. Neumann (Fußbem.[3]) hervorgehoben, daß aus Betriebsgründen dennoch stets mit einem Luftüberschuß von mindestens 15 bis 20 v. H. zu arbeiten sein wird. Ein Luftüberschuß von 50 bis 100 v. H., wie in den Feuerungen mit festen Brennstoffen, ist übrigens auch bei gewöhnlichen Gasfeuerungen, wenn sie nicht mit sehr minderwertigen Gasen arbeiten, nicht nötig.

[2]) Eine vergleichende Besprechung der verschiedenen zur Erklärung aufgestellten Theorien vgl. Stahl und Eisen 1913, S. 593. Einigkeit scheint darüber noch nicht zu herrschen.

[3]) In dieser Hinsicht muß auf die Veröffentlichungen in den Fachzeitschriften verwiesen werden, insbesondere Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1913, S. 281; Blum, Die flammenlose Verbrennung und ihre Bedeutung für die Industrie; Stahl und Eisen 1913, S. 593, Flammenlose Oberflächenverbrennung (B. Neumann). Eine sehr lesenswerte kritische Betrachtung über den Bone-Schnabel-Kessel im Vergleich mit anderen Kesseln enthält Stahl und Eisen 1913, S. 1934. G. Neumann, Zur Beurteilung der Bone-Schnabel-Kessel. Veröffentlichungen von Bone im Engineering 1911. S. 487; 1912, S. 633.

[4]) Vgl. Stahl und Eisen 1921, S. 228, O. Essich, Zur Entwicklung der Oberflächen-Verbrennung.

der Anwendung von porösen oder gelochten Platten oder von lose geschichteten feuerfesten Steinen, daß die Verbrennungszone im Laufe des Betriebs von der Austrittsseite aus allmählich nach der Eintrittsseite des Gemisches zurückwanderte und nach kürzerer oder längerer Zeit bis in die Verteilungskammer gelangte, weil die durch die Wärmeleitung nach rückwärts strömende Wärmemenge größer war, als die in der gleichen Zeit vom kalten, noch nicht verbrannten Gasgemisch der Platten- bzw. Haufenmasse entzogene und nach vorwärts geführte Wärmemenge. Wie diese und andere Betriebsschwierigkeiten — z. B. das Verstopfen der Schüttung im Laufe des Betriebs — überwunden werden können, ist hier nicht zu erörtern[1]).

In grundsätzlicher Hinsicht wichtig ist die Erfahrung, daß der gleiche Verbrennungseffekt erzielt werden kann, wenn statt poröser Platten oder geschichteter Haufen dicke, mit zahlreichen engen Bohrungen versehene, feuerfeste Platten verwendet werden. Auf der Eintrittsseite müssen die Bohrungen so eng sein, daß die Strömungsgeschwindigkeit des hindurchströmenden Gemisches größer ist als seine Verbrennungsgeschwindigkeit. Dann kann die Verbrennungszone nicht bis zur Eintrittsseite zurückwandern.

Hervorzuheben bleibt ferner, daß mittels der Oberflächen-Verbrennung die theoretischen Verbrennungstemperaturen nahezu vollständig erreicht werden können, was auf andere Weise wegen des Einflusses der Wärmestrahlung nicht so leicht oder gar nicht möglich ist[2]). Genaue Messungen scheinen darüber noch nicht vorzuliegen.

Die Gasturbine.

79. Wesen und bisherige Erfolge der Gasturbine.

Unter Gasturbine oder Verbrennungsturbine versteht man einen der Dampfturbine ähnlichen Motor, der unmittelbar durch die Verbrennungsgase des Brennstoffs, dessen chemische Energie man in Arbeit umsetzen will, beaufschlagt wird. Seit den großen Erfolgen der Dampfturbinen wurde die Aufgabe, solche Maschinen in einer für den technischen Betrieb brauchbaren Ausführung zu bauen, mit Nachdruck zu lösen versucht. Die Erfahrung hat bisher gelehrt, daß die eigenartigen Schwierigkeiten dieses hochbedeutsamen technischen Problems selbst mit allen verfügbaren Mitteln der heutigen Technik nicht so leicht zu überwinden sind. Darin spricht sich die Tatsache aus, daß hier ein seinem ganzen Wesen nach neues Problem vorliegt, ähnlich denen, deren Lösung mit den Namen Otto und Diesel verknüpft ist.

Insbesondere von zwei Seiten wurden Gasturbinen in großem Maßstab entworfen, gebaut und untersucht: in Frankreich von der Société anonyme des Turbomoteurs nach den Angaben von Réné

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeit von Essich a. a. O.

[2]) Vgl. z. B. die Angaben von Bansen (Stahl und Eisen 1922, S. 425), über die in den verschiedenen metallurgischen Öfen erreichten pyrometrischen Wirkungsgrade, die im günstigsten Fall 80 % wenig überschreiten.

Armengaud und Ch. Lemale[1]) und in Deutschland von Hans Holzwarth in Verbindung mit E. Junghans und den Maschinenfabriken von Körting, Brown-Boveri und seit dem Jahre 1913 der Maschinenfabrik Thyssen in Mülheim-Ruhr.

Diese beiden, in großen Abmessungen ausgeführten, von einander gänzlich verschiedenen Maschinen entsprechen in ihren Grundgedanken einerseits dem durch die Dieselsche Ölmaschine, anderseits dem durch die Ottosche Gasmaschine verkörperten Verbrennungsprinzip. In der französischen Gasturbine findet die Verbrennung unter unveränderlichem Druck wie bei Diesel, in der deutschen Gasturbine bei unveränderlichem Raum wie in Ottos Gasmotor statt.

Das Arbeitsverfahren der Armengaudschen Gleichdruckturbine war folgendes. Druckluft von etwa 5 at und atmosphärischer Temperatur wird in ununterbrochenem Strom in eine an der Turbine selbst angebrachte Verbrennungskammer von verhältnismäßig kleinen Abmessungen geleitet, die mit feuerfestem Material (Karborundum) ausgekleidet ist. In diese Kammer wird fein zerstäubtes Petroleum eingespritzt und zu Anfang des Betriebs durch einen glühenden Platindraht entzündet. Nachdem die Wände der Kammer Glühtemperatur erreicht haben, kann die Zündung abgestellt werden. Aus der Verbrennungskammer führt eine mehrere Meter lange Rohrleitung die Feuergase zu den Laval-Düsen der Turbine. Um nun die Gase nicht mit ihrer sehr hohen Temperatur in die Düsen gelangen zu lassen, wird in diese Leitung fein zerstäubtes Wasser eingespritzt, das vorher im Mantel der Turbine und der Verbrennungskammer hoch erhitzt worden ist. Durch die heißen Gase wird das Wasser verdampft und überhitzt, und die Gastemperatur von etwa 1500° auf etwa 560° herabgesetzt. Dieses Gas-Wasserdampfgemisch tritt durch Laval-Düsen in das Laufrad, treibt dieses und verläßt es mit etwa 420°. Die Turbine selbst bestand aus einem Kurtisrad von 950 mm Durchmesser mit 2 Laufkränzen und einem dazwischen liegenden festen Leitschaufel-Kranz. Der Nutzwiderstand wurde durch einen großen Turbokompressor nach Rateau mit drei Gehäusen gebildet, der von der Turbinenwelle direkt angetrieben war. Dieser Kompressor liefert gleichzeitig die Druckluft für den Betrieb der Verbrennungskammer. Die Turbine soll (nach Clerk) 300 PS Nutzleistung entwickelt haben, gemessen durch die Lieferungsmenge an Druckluft, die nicht von der Turbine selbst wieder verbraucht wird. Sie soll (nach Clerk) einen Brennstoff-Verbrauch für die PSe-Stunde von 1,75 kg Petroleum gezeigt haben, was einem thermischen Gesamtwirkungsgrad von 3,6% entsprechen würde. Selbstverständlich ist dieser Verbrauch viel zu hoch, um mit irgendeinem, noch so billigen Öl einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen.

Der Grund für den hohen Brennstoffverbrauch dürfte hauptsächlich in dem Umstand zu finden sein, daß die Feuergase auf ihrem Weg zur Turbine durch Wassereinspritzung auf etwa 560° abgekühlt wurden. Anstatt mit den verdichteten und auf 1500° erhitzten Feuergasen wurde also diese Turbine in Wirklichkeit mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Luft von 5 at und 560° betrieben. Ihr Nutzeffekt ist somit dem einer Auspuffdampfmaschine zu vergleichen, die mit hoch überhitztem Wasserdampf von 5 at arbeitet und einen theoretischen Wärmewirkungsgrad von 10—12% besitzt.

---

[1]) Nach Engineering 1912, II, S. 367, Note on the Gas Turbine, by Dug. Clerk hat Armengaud selbst über seine Versuche mit dieser Turbine berichtet in Cassier's Magazine 1907. Vgl. auch Schweizer. Bauzeitung, 53. Bd., 1909, S. 36: Essai d'une turbine à pétrole, par A. Barbezat.

In der Holzwarth-Turbine[1]) erfolgt die Verbrennung des Gasluftgemisches absetzend in einer größeren Anzahl von Verbrennungskammern, die rund um den Läufer der Turbine angeordnet sind. Die einzelne Kammer wird mit Luft und Gas (oder zerstäubtem Öl) unter geringem Überdruck aufgeladen, worauf das Gemisch in der geschlossenen Kammer entzündet wird. Im Augenblick, wo der höchste Verbrennungsdruck erreicht ist, öffnet sich ein Ventil, das den hoch erhitzten und auf 5 bis 11 at gespannten Verbrennungsprodukten Zutritt zu einem Leitkanal gibt, durch den die Gase den Laufkranz des ein- oder zweistufigen Turbinenrades beaufschlagen. Nachdem sich die Kammer bis auf den Gegendruck entleert hat, wird sie mit frischer Luft gespült, die durch das noch offene Düsenventil auch in das Laufrad gelangt und dieses kühlt. Darnach wird in die Kammer die nötige Kraftgasmenge und Verbrennungsluftmenge eingepumpt. Der Arbeitsaufwand für die zum Laden und Spülen der Kammern und zum Absaugen der Abgase der Turbine nötigen Ventilatoren wird nicht von der Turbine selbst aufgebracht, sondern von einer Dampfturbine, deren Betriebsdampf durch die Abgase der Gasturbine in einem von Holzwarth als „Regenerator" bezeichneten Dampfkessel erzeugt wird. Dadurch wird einerseits die Gasturbine von dieser Arbeit entlastet und andererseits wird der Arbeitsprozeß der Gasturbine selbst, die mit erhöhter Anfangsspannung arbeitet, erheblich verbessert.

In den Jahren 1908 bis 1914 sind nach Entwürfen Holzwarths 3 Gasturbinen mit stehender Welle gebaut und erprobt worden, die erste (in Hannover) mit 6 Kammern von je 50 l Inhalt, die zweite (in Mannheim) mit 10 Kammern von je 200 l Inhalt und die dritte (in Mülheim-Ruhr) mit 10 Kammern von je 230 l Inhalt. Eine vierte noch größere Gasturbine mit 8 Kammern von je 1000 l Inhalt und liegender Welle ist im Bau. Im Jahre 1920 ist außerdem eine Ölturbine nach den gleichen Grundsätzen von der Maschinenfabrik Thyssen gebaut worden[2]). Auf Grund der beim Betrieb der ersten drei Turbinen gesammelten Erfahrungen ist man heute in der Lage, Gasturbinen zu bauen, die den Ansprüchen an eine technisch verwertbare Maschine hinsichtlich Betriebssicherheit, Betriebsdauer, Haltbarkeit und Beherrschung der Verbrennungs- und Steuerungsvorgänge entsprechen. Insbesondere ist auch die Materialfrage für die Schaufeln und den Radkörper der Turbine gelöst. Hingegen bot, wie Holzwarth schon 1911 hervorhob[1]), „der Ausbau zur wirtschaftlichen Maschine ungeahnte Schwierigkeiten". Nach Beendigung des Krieges wurde die Entwicklung zur wirtschaftlichen Maschine erneut aufgenommen und sie scheint vor ihrem Abschluß zu stehen. Wenn man bedenkt, daß die Gas- und Ölturbine mit den heutigen vollendeten Kolbengasmaschinen in Wettbewerb zu

---

[1]) Hans Holzwarth, Die Gasturbine, Theorie, Konstruktion und Betriebsergebnisse von zwei ausgeführten Maschinen (1911). Ferner Jahrbuch der Schiffsbautechn. Gesellsch. 1912, Vortrag von H. Holzwarth, und Journal für Gasbeleuchtung 1912, Nr. 39, Über die Gasturbine. Diskussionen über diese Turbine in Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1912, S. 968: H. Holzwarth, Der Wirkungsgrad der Explosions-Gasturbine und A. Stodola: Zum Wirkungsgrad der Explosionsturbine. Ferner ebenda 1920, S. 197, Hans Holzwarth, Die Entwicklung der Holzwarth-Gasturbine seit 1914.

[2]) Elektrotechn. Zeitschr. 1921, Heft 29 u. 30, W. Schüle, Die Gas- und Ölturbine.

treten hat, so kann man die Schwierigkeiten verstehen, die beim Bau dieser jüngsten Kraftmaschinen zu überwinden sind, und wird die Ausdauer, mit der an ihrer Vollendung gearbeitet wird, würdigen.

80. Die verfügbare Strömungsenergie bei der Entleerung eines mit erhitzten und gespannten Gasen angefüllten Gefäßes von unveränderlichem Rauminhalt.

Die Grundaufgabe der Explosionsturbine ist folgende. In einem geschlossenen Gefäß befindet sich ein Gemisch aus Brennstoff und Luft von der Temperatur T_0, dem Drucke p_0 und dem Heizwert H_g Cal/kg (Gemisch-Heizwert oder Inhalt an chemischer Energie). Wenn nun das Gemisch entzündet wird und unter Temperatur- und Drucksteigerung vollkommen verbrennt, welche Strömungsenergie führen die Produkte der Verbrennung im ganzen mit sich, wenn das Gefäß nach Ablauf der Verbrennung bis zum Anfangsdruck p_0 (oder nur bis $p_i > p_0$) durch Öffnen einer Mündung entleert wird[1])? Vorausgesetzt ist hierbei, daß während der Verbrennung entweder kein Wärmeverlust an die Wände stattfindet, oder daß ein solcher Verlust seiner Größe nach bekannt ist und von vornherein angesetzt wird.

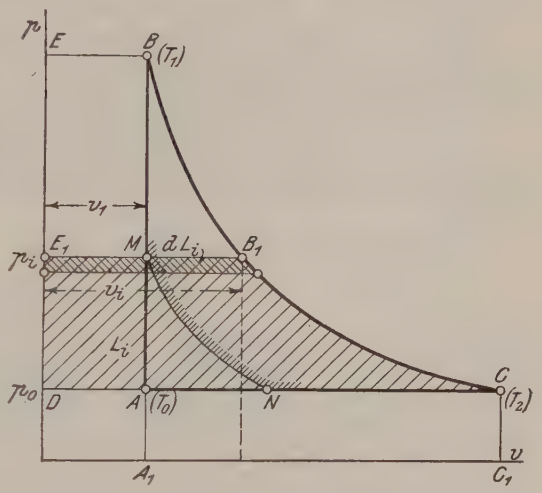


Fig. 211.

Wir werden zwei Fälle unterscheiden, erstens den gedachten Fall, daß auch während der Entleerung kein Wärmeaustausch zwischen Gasinhalt und Gefäßwand stattfindet, zweitens den Fall, daß während dieser Zeit ein beliebiger Wärmeaustausch besteht.

Ferner kann der Fall so liegen, daß der Anfangsdruck p_0 des unverbrannten Gemisches mit dem Atmosphärendruck übereinstimmt und die Ausströmung gegen atmosphärischen Druck erfolgt, oder so, daß der Gemischdruck höher als der Druck der Atmosphäre und der Gegendruck niedriger als dieser ist. In diesem Abschnitt wird der erste dieser Fälle behandelt, im nächsten Abschnitt der zweite, der bei der Holzwarth-Turbine vorliegt.

[1]) Die Mündung ist so zu denken, daß sie die jeweils größtmögliche Strömungsenergie ergibt (also bei überkritischen Gasdrücken als Lavaldüse oder als parallele Mündung mit Schrägabschnitt) und Strömungswiderstände nicht vorhanden sind.

Im Druckvolumen-Diagramm Fig. 211 stellt A den Anfangszustand des Gemisches vor der Verbrennung dar; dem Freiwerden der Verbrennungswärme entspricht eine Steigerung der Temperatur von T_0 auf T_1 gemäß

$$H_g = c_{v_m}(T_1 - T_0) \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

mit c_{v_m} als mittlerer spez. Wärme der Verbrennungsprodukte.

Über die Ermittlung der Verbrennungstemperatur t_1 nach dieser Beziehung ist Bd. I, Abschn. 15a zu vergleichen. Sie liegt etwa in den Grenzen von 1200° bis 2400° C, je nach dem Wert von H_g und der Anfangstemperatur t_0. Bei den schärfsten Gemischen lassen sich die Werte von t_1 nur unter Berücksichtigung der Dissoziation der Verbrennungsprodukte zutreffend berechnen (Abschn. 61) Weiteres vgl. Abschn. 82.

Mit der Temperatursteigerung folgt die Drucksteigerung gemäß der Zustandsgleichung der Gase aus

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

wenn die Verbrennung ohne Volumen-Kontraktion oder -Dilatation erfolgt.

Ist dies nicht der Fall, so wird

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0} \cdot \frac{R_1}{R_0} \quad \ldots\ldots\ldots (2a)$$

mit R_0 und R_1 als Gaskonstanten vor und nach der Verbrennung (Bd. I, Abschn. 9 u. 9a). Dieser Einfluß führt meistens zu einer geringen Erniedrigung des Verbrennungsdrucks (Kontraktion), u. U. aber auch zum Gegenteil (Dilatation, z. B. bei Benzin). Wir setzen der Einfachheit wegen einen Brennstoff voraus, für den $R_1 = R_0$ ist.

Gleichung 2 läßt sich auch schreiben

$$p_1 = p_0 \cdot \left(1 + \frac{T_1 - T_0}{T_0}\right) \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

und da $T_1 - T_0$ nach Gl. 1 unabhängig vom Druck ist, so folgt, daß bei gleichem Anfangsdruck p_0 der Verbrennungsdruck um so niedriger ist, je höher die Anfangstemperatur des Gemisches ist.

Über die Möglichkeit der Überschreitung dieser normalen Verbrennungsdrücke vgl. Abschn. 77, über den Einfluß der Dissoziation Abschn. 61.

Die Ausströmungs-Energie.

a) Adiabatische Ausdehnung im Innern des Gefäßes.

Dieser Fall wird, wie auch in Abschn. 66 erläutert, dann annähernd eintreten, wenn die Ausströmung sehr kurze Zeit dauert, also die Ausströmöffnung groß ist.

In Fig. 211 ist dann die Linie BC, die den Zusammenhang zwischen den augenblicklichen Werten des Druckes und des spezifischen Volumens im Innern während der Entleerungszeit darstellt,

eine adiabatische Druckvolumenkurve. Gleichzeitig stellt aber diese Kurve von irgendeinem Punkte B_1 an bis zum Ende C die Zustandsänderung dar, die ein beim Druck p_i noch in der Kammer befindliches Massenelement erfährt, wenn es die Mündung passiert.

Die Ausströmgeschwindigkeit w_0 im ersten Augenblick, wo der Innendruck noch den Anfangswert p_1 besitzt, ist

$$w_0 = \sqrt{2gL_0}$$

wenn L_0 die unter EB liegende Arbeitsfläche $EBCD$ darstellt (Bd. I, Abschn. 64 Gl. 4). Dagegen ist in einem beliebigen späteren Zeitpunkt mit dem Innendruck p_i die Ausströmgeschwindigkeit

$$w = \sqrt{2gL_i} \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

mit L_i als der unter E_1B_1 liegenden Fläche E_1B_1CD.

Im Zeitelement dt, das auf den dem Druck p_i (Punkt B_1) entsprechenden Zeitpunkt folgt, ströme nun die Gewichtsmenge dG aus. Die Bewegungsenergie des Gasstrahls in diesem Augenblick, gemessen für 1 kg der ausströmenden Masse, ist $w^2/2g$, also für die im Zeitelement ausströmende Masse dG

$$d\mathfrak{L} = \frac{1}{2}\frac{dG}{g}\cdot w^2, \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

oder mit dem Wert von $w^2/2g$ aus Gl. 4

$$d\mathfrak{L} = L_i \cdot dG \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

Nun ist bis zu dem durch Punkt B_1 bezeichneten Zeitpunkt das Gasgewicht ausgeströmt

$$G = \frac{V}{v_1} - \frac{V}{v_i} \quad \ldots\ldots\ldots (7)$$

weil mit V als Rauminhalt des Gefäßes, v_1 als spez. Volumen am Anfang, v_i im betrachteten Zeitpunkt, der Wert V/v_1 das anfängliche Gewicht, V/v_i das im Punkt B_1 noch im Gefäß befindliche Gewicht darstellt.

Durch Differentiation von Gl. 7 folgt

$$dG = -V \cdot d\frac{1}{v_i} \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

Mit diesem Wert wird aus Gl. 6 das Element der Bewegungsenergie

$$d\mathfrak{L} = -VL_i \cdot d\frac{1}{v_i} \quad \ldots\ldots\ldots (9)$$

Durch Summation dieser Werte vom Anfangsdruck p_1 bis zum beliebigen Innendruck p_i folgt

$$\mathfrak{L}_i = -V\int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot d\frac{1}{v_i} \quad \ldots\ldots\ldots (10)$$

wobei L_i die gesamte bei der Entleerung von p_1 bis p_i in die ausströmenden Massen übergegangene Bewegungsenergie darstellt.

Dieser Ausdruck, der für beliebige Gase und Dämpfe in beliebigen Zuständen gilt, kann wesentlich anschaulicher dargestellt werden. Schreibt man nach dem Verfahren der teilweisen Integration das Integral

$$\int L_i d\frac{1}{v_i} = \frac{L_i}{v_i} - \int \frac{dL_i}{v_i}$$

und bedenkt, daß der schmale Flächenstreifen unter $E_1 B_1$ Fig. 211

$$dL_i = v_i dp_i$$

ist, so wird

$$\int L_i \cdot d\frac{1}{v_i} = \frac{L_i}{v_i} - \int \frac{v_i dp_i}{v_i} = \frac{L_i}{v_i} - p_i$$

und daher

$$\int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot d\frac{1}{v_i} = \left(\frac{L_i}{v_i} - p_i\right) - \left(\frac{L_0}{v_1} - p_1\right).$$

Somit ist nach Gl. 10

$$\mathfrak{L}_i = V \cdot \left[\frac{L_0}{v_1} - p_1 - \frac{L_i}{v_i} + p_i\right]$$

oder

$$\mathfrak{L}_i = \frac{V}{v_1} \cdot \left[L_0 - L_i \cdot \frac{v_1}{v_i} - v_1 \cdot (p_1 - p_i)\right] \quad \ldots (11)$$

Hierin stellt

$$\frac{V}{v_1} = G_0$$

das zu Anfang in der Kammer befindliche Gemengegewicht dar und man kann auch schreiben

$$\mathfrak{L}_i = G_0 \left[L_0 - L_i \cdot \frac{v_1}{v_i} - v_1 \cdot (p_1 - p_i)\right] \quad \ldots (11\,a)$$

Der Klammerausdruck

$$L_0 - L_i \cdot \frac{v_1}{v_i} - v_1 \cdot (p_1 - p_i) = \frac{\mathfrak{L}_i}{G_0} \quad \ldots (11\,b)$$

stellt somit die für 1 kg anfänglichen Kammerinhalt bei der Drucksenkung von p_1 bis p_i frei gewordene Bewegungsenergie dar. Die Gl. 11 und 11a zeigen übrigens, daß die aus Kammern von verschieden großen Inhalten (bei gleichem Anfangszustand der Gase) gewonnenen Energiebeträge dem Rauminhalt der Kammern oder den anfänglich darin enthaltenen Gasgewichten proportional sind, wie zu erwarten. Die Größe der Mündungen ist dabei ohne Einfluß.

Ist die Entleerung beendigt, also $p_i = p_0$ geworden, so wird nach Gl. 11a der Gesamtbetrag der aus der Kammer gewinnbaren Bewegungsenergie wegen $L_i = 0$

$$\mathfrak{L} = G_0 \cdot [L_0 - v_1 (p_1 - p_0)] \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

Dieser Ausdruck, mit $G_0 = 1$, wird in Fig. 211 durch die Fläche ABC dargestellt, da

$$L_0 = \text{Fläche } EBCD$$

und

$$v_1 (p_1 - p_0) = \text{Fläche } EBAD$$

ist.

Auch der Teilbetrag der gewinnbaren Energie bis zur Entleerung auf den Druck p_i nach Gl. 11a ist graphisch darstellbar, Fig. 211. Man braucht nur von der Fläche $L_0 = EBCD$ das Rechteck $v_1 (p_1 - p_i) = EBME_1$ abzuziehen und außerdem den Bruchteil v_1/v_i der Fläche $L_i = B_1 CDE_1$. Diesen Bruchteil erhält man, wenn man die Abszissen der Kurve $B_1 C$ in dem festen Verhältnis $v_1/v_i = EB/E_1 B_1$ verkürzt (oder auch die Adiabate durch den Punkt M zieht). Dann stellt die Fläche $BCNM$ den Wert $\mathfrak{L}_i$ dar.

Für Gase oder Dämpfe, die dem Gesetz

$$pv^k = \text{konst.}$$

folgen, kann man auch geschlossene mathematische Ausdrücke für $\mathfrak{L}$ und $\mathfrak{L}_i$ aufstellen.

Aus Fig. 211 erkennt man, daß der größere Teil der Bewegungsenergie in der ersten Hälfte der Entleerung abgegeben wird. Der Gesamtverlust, wenn die Ausströmung beim Druck p_i (im Punkt B_1) unterbrochen wird, ist nur gleich der Fläche MNA.

b) Entleerung der Kammer mit Wärmeaustausch zwischen Gas und Gefäßwänden.

In Fig. 212 sei BC die Druckvolumenkurve, durch welche die nicht adiabatische Zustandsänderung des Gefäßinhaltes dargestellt wird. Da die

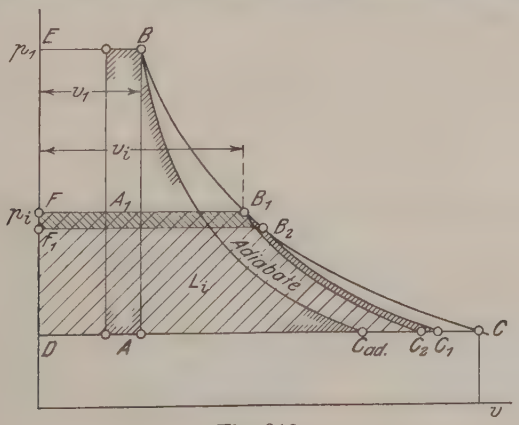


Fig. 212.

Wände durch den vorangehenden Verbrennungsprozeß erhitzt sind, während die Gastemperatur infolge der Expansion fällt, so wird in der Regel BC oberhalb der von B aus gezogenen Adiabate BC_{ad} liegen, die Zustandsänderung unter Wärmezufuhr verlaufen. Der Druck p_1 ist jedoch kleiner als früher.

Im ersten Augenblick der Entleerung wird das adiabatische Arbeitsgefälle L_0, das für die (widerstandsfreie) Ausströmung maßgebend ist, durch die Fläche $EBC_{ad}D$ dargestellt und es ist

$$w_0 = \sqrt{2\,g\,L_0}\,.$$

Ist der Druck bis p_i gefallen, Punkt B_1, so ist in diesem Augenblick das Arbeitsgefälle L_i durch die Fläche FB_1C_2D dargestellt, wenn B_1C_2 die von B_1 aus gezogene Adiabate ist, und man hat

$$w = \sqrt{2\,g\,L_i}\,.$$

Für das Element des ausströmenden Gewichtes erhält man ferner wie unter a)

$$dG = -V \cdot d\frac{1}{v_i}$$

und daher für die bis zum Innendruck p_i abgegebene Bewegungsenergie auf die gleiche Weise wie unter a)

$$\mathfrak{L}_i = -V \cdot \left[\frac{L_i}{v_i} - \int \frac{d\,L_i}{v_i}\right]_{p_1}^{p_i} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

$$= -V \cdot \left[\frac{L_i}{v_i} - \frac{L_0}{v_1} - \int_{p_1}^{p_i} \frac{d\,L_i}{v_i}\right].$$

Hierin hat jedoch $d\,L_i$ einen anderen Wert als unter a). Zieht man durch den um $d\,p_i$ von B_1 entfernten Punkt B_2 ebenfalls eine Adiabate, so ist $d\,L_i$ der Unterschied der Flächen FB_1C_2D und $F_1B_2C_1D$, der identisch ist mit dem Unterschied der beiden schmalen schraffierten Streifen. $d\,L_i$ ist also, falls die Zustandsänderung unter Wärmezufuhr erfolgt, kleiner als $v_i\,d\,p_i$, L_i ändert sich weniger als unter a).

Folgt nun der ausströmende Körper bei der adiabatischen Zustandsänderung dem Gesetz

$$p\,v^k = \text{konst.},$$

so ist

$$L_i = \frac{k}{k-1}\,(p_i\,v_i - p_0\,v_0), \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

also

$$d\,L_i = \frac{k}{k-1}\,d\,(p_i\,v_i) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Die Zustandsänderung des Rückstandes im Gefäß folge dem Gesetz

$$p_i\,v_i^{\,m} = \text{konst.} = p_1 \cdot v_1^{\,m} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Dann ist

$$p_i\,v_i = \frac{p_1\,v_1^{\,m}}{v_i^{\,m-1}}$$

$$d\,(p_i\,v_i) = -\frac{(m-1)\,p_1\,v_1^{\,m}}{v_i^{\,m}} \cdot d\,v_i$$

und somit nach Gl. 15

$$\frac{d L_i}{v_i} = -\frac{k}{k-1}(m-1)\cdot p_1 v_1^m \cdot \frac{d v_i}{v_i^{m+1}},$$

daher

$$\int_{p_1}^{p_i} \frac{d L_i}{v_i} = \frac{k}{k-1}\frac{m-1}{m} p_1 \cdot \left[\left(\frac{v_1}{v_i}\right)^m - 1\right]$$

oder wegen

$$\left(\frac{v_1}{v_i}\right)^m = \frac{p_i}{p_1}$$

$$\int_{p_i}^{p_1} \frac{d L_i}{v_i} = \frac{k}{k-1}\frac{m-1}{m}(p_i - p_1).$$

Aus Gl. 13 folgt hiermit

$$\mathfrak{L}_i = G_0 \cdot \left[L_0 - \frac{v_1}{v_i} L_i - \frac{k}{k-1}\frac{m-1}{m} v_1 (p_1 - p_i)\right] \quad \ldots \quad (18)$$

Die verfügbare Bewegungsenergie bis zur Entleerung auf den Gegendruck ist daher mit $L_i = 0$, $p_i = p_0$

$$\mathfrak{L} = G_0 \left[L_0 - \frac{k}{k-1}\frac{m-1}{m} v_1 (p_1 - p_0)\right] \quad \ldots \quad (19)$$

Für $m = k$ (adiabatisch) folgt daraus wieder Gl. 12. Für $m = 1$ folgt dagegen $L = G_0 L_0$. Bei isothermischer Ausdehnung der Rückstände wäre also die verfügbare Strömungsenergie gleich dem gesamten adiabatischen Wärmegefälle Fläche $EBC_{ad}D$. Der Wert von $\mathfrak{L}$ nach Gl. 19 für $G_0 = 1$ kg kann in einfacher Weise graphisch dargestellt werden, wie Fig. 212 zeigt. L_0 ist die Fläche $EBC_{ad}D$, das sog. adiabatische Wärmegefälle. Das Produkt $v_1(p_1 - p_0)$ ist das Rechteck $ABED$. Ist nun die Zustandsänderung adiabatisch ($m = k$), so ist dieses ganze Rechteck von L_0 abzuziehen und es verbleibt als nutzbare Energie die Fläche ABC_{ad}. Erfolgt jedoch die Ausdehnung im Gefäß unter Wärmezufuhr seitens der Wände, so kommt zur Fläche ABC_{ad} ein um so größerer Teil des Rechtecks, je stärker die Wärmezufuhr ist. Für $m = 1$ ist dieser Zuwachs gleich dem ganzen Rechteck; im allgemeinen Falle gleich $1 - \frac{k}{k-1}\frac{m-1}{m} = 1 - \varphi$ Bruchteilen des Rechtecks $EBAD$, dargestellt durch das in den Ecken schraffierte schmälere Rechteck mit der Seite BA. Handelt es sich um Feuergase mit $k = 1{,}3$, so wird z. B. mit $m = 1{,}2$

$$\varphi = \frac{1{,}3}{0{,}3}\cdot\frac{0{,}2}{1{,}2} = 0{,}72; \qquad 1 - \varphi = 0{,}28.$$

Die verfügbare Bewegungsenergie ist also reichlich um $^1/_4$ der Volldruckarbeit $v_1(p_1 - p_0)$ größer als im adiabatischen Falle.

Man erkennt im übrigen, daß die Zusatzarbeit gegenüber diesem Fall nicht identisch ist mit der Fläche BCC_{ad}, um welche die polytropische Expansionsarbeit von 1 kg größer ist als die adiabatische. Man kann demnach den Arbeitsgewinn bei der Ausströmung unter Wärmezufuhr zum Gefäßinhalt nicht durch die Arbeit eines Kolbenmotors darstellen, der das Druckdiagramm ABC besitzt. Nur bei adiabatischer Ausdehnung ist dies möglich.

Für Zustandsänderungen mit beliebig gearteter Wärmezufuhr während der Ausströmung und für Körper, die nicht dem idealen Gas-

gesetz folgen oder die mit der Temperatur veränderliche spez. Wärmen c_v und c_p besitzen (wie die Feuergase), empfiehlt sich die **graphische Lösung,** unter Zuhilfenahme der Entropietafeln.

Allgemein wird nach Gl. 10 mit

$$d\frac{1}{v_i} = -\frac{1}{v_i^2}\,d\,v_i \quad \text{und} \quad \frac{V}{v_1} = G_0$$

$$\mathfrak{L}_i = G_0 \cdot \int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot \left(\frac{v_1}{v_i}\right)^2 \cdot d\,\frac{v_i}{v_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20\,a)$$

Ermittelt man daher zu einigen Punkten der Zustandslinie die adiabatischen Arbeitsgefälle L_i und trägt die mit dem Quadrat des reziproken Ausdehnungsverhältnisses v_1/v_i multiplizierten Werte von L_i als Ordinaten zu den

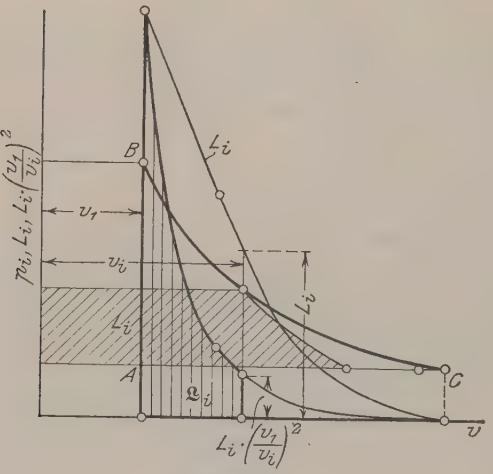


Fig. 213.

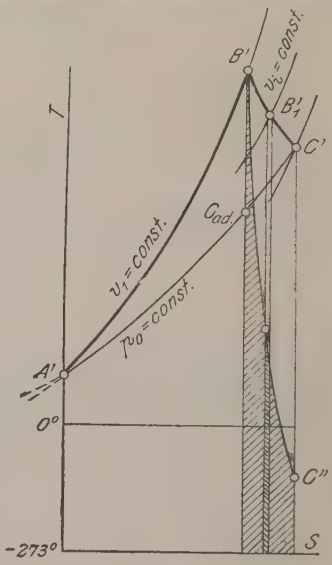


Fig. 214.

Werten von v_i/v_1 als Abszissen auf, Fig. 213, so ist die unter dieser Kurve liegende Fläche gleich der bis zu einem beliebigen Ausdehnungsverhältnis gewonnenen Ausströmungsenergie.

Man könnte auch unmittelbar von Gl. 10 Gebrauch machen.

Betrag der zugeführten Wärme. Würde das in der Kammer befindliche Gas bei der Expansion mit Wärmezufuhr seine Masse nicht vermindern, so wäre die bei der Zustandsänderung BC Abb. 212 zugeführte Wärme durch die Fläche unter $B'C'$ im Wärmediagramm Fig. 214 dargestellt. Nun strömt aber von B bis B_1 Fig. 212 der Bruchteil G/G_0 aus, so daß sich bei B_1 nur noch der Bruchteil $(G_0 - G)/G_0$ im Gefäß befindet. In dem auf B_1 folgenden Zeitelement wird der Gewichtseinheit dieser Masse eine kleine Wärmemenge zugeführt, die in Fig. 214 durch den ganzen Flächenstreifen unter B_1' dargestellt wird. Die wirklich noch vorhandene Gasmenge nimmt also eine Wärmemenge gleich dem Bruchteil $(G_0 - G)/G_0$ dieses Streifens auf. Nun ist

$$G_0 = \frac{V}{v_1}, \qquad G_0 - G = \frac{V}{v_i},$$

daher

$$\frac{G_0 - G}{G_0} = \frac{v_1}{v_t}.$$

Mit diesem Wert, der aus Fig. 212 als Verhältnis der Strecken $FA_1 : FB_1$ entnommen werden kann, hat man die Ordinate von B_1', und mit den entsprechenden Verhältnissen die Ordinaten der ganzen Linie $B'C'$ zu multiplizieren. Unter der so gewonnenen Kurve $B'C''$ liegt dann die im ganzen zugeführte Wärme.

1. Beispiel. Denkt man sich ein Gas-Luftgemisch von 340 Cal/kg Heizwert mit 50° Anfangstemperatur, so ergibt Taf. I Bd. I, daß bei der Verbrennung die Temperatur auf rd. 1760° C steigt. Die Kurve der Wärmezufuhr während der Verbrennung verläuft daher nach Taf. II Bd. I wie $A'B'$ in Fig. 215. In der Tafel haben die durch den Anfangs- und Endpunkt laufenden Drucklinien die Ziffern $1{,}75\,p_0$ und $11\,p_0$ (wobei p_0 der der Tafel zugrunde liegende Einheitsdruck ist). Daher steigt der Druck im Verhältnis $11/1{,}75 = 6{,}3$. Man erhält den gleichen Wert auch aus dem Verhältnis $(1760 + 273)/(50 + 273) = 6{,}3$. Die in Arbeit umgesetzte Wärmefläche $A'B'C_1'$ ergibt sich mittels Planimetrieren zu $\eta_{th} = 0{,}28$ Bruchteilen der ganzen zugeführten Wärme unter $A'B'$, also zu $0{,}28 \cdot 340 = 95$ Cal/kg.

Demgegenüber erreicht z. B. eine Kolbendampfmaschine mit 9 at Dampfdruck, 350° Temperatur und 0,1 at Vakuum nur $\eta_{th} = 0{,}21$, wenn der Dampf im Zylinder bis 0,7 at expandiert. Bei einer Dampfturbine, die mit 13 at, 350° und 0,1 at arbeitet, steigt η_{th} bis 0,28, also ebenso hoch wie bei der Gasturbinen-Kammer. Wenn es also gelingen würde, die Nebenverluste in der verdichtungslosen Gasturbine in gleicher Höhe zu halten, wie in der Dampfturbine, so wäre diese im Wärmeverbrauch gleichwertig, auch ohne Vorverdichtung das Betriebsgas-Gemenges.

Die Holzwarthsche Explosionsturbine arbeitet allerdings mit einem noch wesentlich günstigeren Prozeß.

2. Beispiel. Im Falle des 1. Beispiels möge die Temperatur bei der Verbrennung infolge von Wärmeverlusten an die Kammerwände nicht bis 1760°, sondern nur bis 1400° C steigen. Dafür soll jedoch während der Entleerung Wärme aus den Wänden an das Gas übergehen uud zwar in dem Maße, daß die Endtemperatur des Kammerinhalts um rd. 100° höher liegt als die adiabatische Endtemperatur ohne Wärmeverlust während der Verbrennung.

Zunächst ergibt sich aus Taf. I Bd. I für den Temperaturverlust von $1760 - 1400 = 360°$ ein Wärmeverlust während der Verbrennung von 80 Cal/kg. Der Druckanstieg ist nur $\frac{1400 + 273}{50 + 273} = 5{,}18$ fach. Im Entropiediagramm sei die Gerade $B''C''$ die Expansionslinie, die im pv-Diagramm annähernd polytropisch verläuft. Die Volumenkurve durch B'' trägt in der Tafel das Zeichen $2/3\,v_0$. Wir vermerken weiter die Schnittpunkte der Linie $B''C''$ mit den Volumenkurven

$$\frac{2}{3}v_0 \qquad 0{,}8\,v_0 \qquad v_0 \qquad 1{,}5\,v_0 \qquad 2\,v_0 \qquad 3\,v_0$$

und ziehen die Ordinaten. Von B'' an bis zu diesen Punkten nehmen also die spez. Volumina zu im Verhältnis

$$1 \qquad 1{,}2 \qquad 3/2 \qquad 2{,}25 \qquad 3 \qquad 9/2\,.$$

Um daher die Kurve der wahren Wärmezufuhr zu erhalten, dividieren wir die Ordinaten von $B''C''$ mit diesen Werten. Die unter $B''C''$ liegende Fläche hat einen Inhalt gleich 0,6 des Wärmeverlustes während der Verbrennung (Fläche unter $B''B'$). Die Zustandskurve $B''C''$ stellt also einen möglichen Fall dar. Auf ihr werden von dem Wärmeverlust 60 v. H., also $0{,}6 \cdot 80 = 48$ Cal/kg wiedergewonnen.

Für die gleichen Punkte finden wir die adiabatischen Temperaturgefälle

1400°—825° 1368°—868° 1319°—880° 1238°—962° 1175°—987°

und die zugehörigen Arbeitsgefälle $A L_i$

163 140 125 83 55 Cal.

sowie die Werte von $A L_i \cdot (v_1/v_i)^2$

163 97,3 55,6 16,3 6,1 Cal.

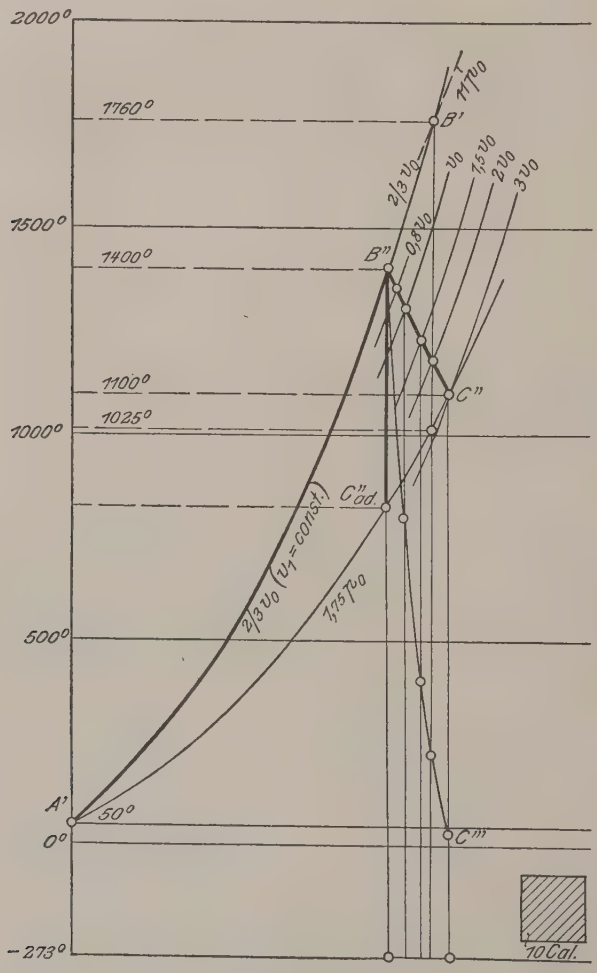


Fig. 215.

Trägt man diese Werte nach Art von Fig. 213 auf, so ergibt die unter der Kurve liegende Fläche die Arbeit $A \mathfrak{L}_i = 87$ Cal.

Für die adiabatische Ausdehnung ohne vorhergehenden Wärmeverlust ergab sich in Beispiel 1 der Wert $A \mathfrak{L}_i = \mathbf{95}$ Cal. Obwohl also in Beispiel 2 bei der Verbrennung von 340 Cal. 80 Cal. an die Wand übergingen, von denen

allerdings $0{,}6 \cdot 80 = 48$ Cal. während der Expansion in das Gas zurückkehren, ist der Arbeitsgewinn in Beispiel 2 nur um $95 - 87 = 8$ Cal. oder rd. 8 v. H. kleiner als in Beispiel 1, ein Beweis für den überaus günstigen Einfluß der Wärmezufuhr während der Expansion.

81. Der Idealprozeß der Holzwarthschen Gasturbine.

In der Holzwarth-Turbine besitzt das brennbare Gemisch im Augenblick der Zündung nicht atmosphärischen Druck, wie bei den im vorigen Abschnitt behandelten Vorgängen, sondern einen höheren Druck p_0. Außerdem kann hinter der Turbine ein Unterdruck p_2 herrschen, wenn die Feuergase abgesaugt werden (Abschn. 79). Die Arbeiten zur Verdichtung des Brenngases und der Luft, sowie zum Herausschaffen der Verbrennungsgase aus dem Turbinenraum an die Atmosphäre werden durch die von der Abwärme-Dampfturbine betriebenen Verdichter geleistet und fallen daher der Gasturbine nicht zur Last. Die durch die Ausströmung des Kammerinhaltes freiwerdende Strömungsenergie, die dem Turbinenrad zur Verfügung gestellt wird, ist daher nicht nur des höheren

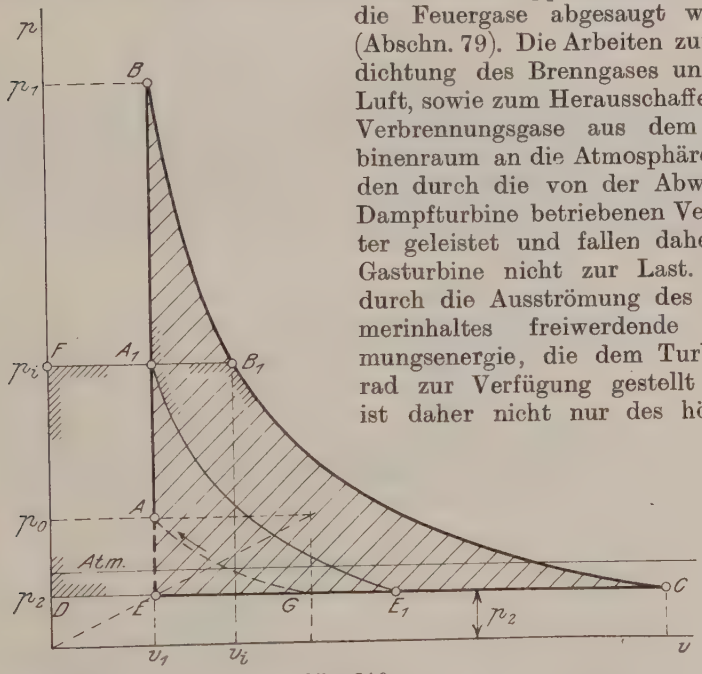


Fig. 216.

Druckes wegen größer als in Abschn. 80, sondern die von der Turbinenwelle abgegebene mechanische Arbeit ist auch wirkliche Nutzarbeit. Sieht man also, wie früher, von den unumgänglichen Verlusten im Turbinenrad selbst ab, oder betrachtet mit anderen Worten nur die dem Turbinenrad zur Verfügung gestellte Strömungsenergie, so erkennt man, daß der Prozeß der Holzwarth-Turbine einen größeren Arbeitsgewinn verspricht, als der in Abschn. 80 behandelte Prozeß der verdichtungslosen Explosionsturbine.

Der Druck in der Verbrennungskammer vom Augenblick A der Zündung an bis zum Ende der Entleerung verläuft nach ABC Fig. 216. AB ist die Drucksteigerung durch die Verbrennung. Da

die Temperatursteigerung, die von den Drücken unabhängig ist, die gleiche ist wie bei Zündung unter anfänglich atmosphärischem Druck, so sind auch die Temperaturen T_0 und T_1 identisch mit ihren Beträgen in Abschn. 80. Folglich ist auch das Verhältnis der Drücke

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{T_1}{T_0}$$

ebenso groß und daher der Enddruck p_1 größer als früher, weil auch p_0 größer ist. Die Ausströmgeschwindigkeit aus der Kammer in dem Augenblick, wo der Druck bis auf den beliebigen Wert p_i gesunken ist, ist

$$w = \sqrt{2 g L_i} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Darin ist L_i das augenblickliche adiabatische Arbeitsgefälle zwischen den Drücken p_i und p_2. Wird die Expansion der Rückstände (ebenso wie die Drucksteigerung bei der Verbrennung) als ohne Wärmeaustausch mit den Wänden vor sich gehend angenommen, so ist die Kurve BC eine Adiabate („Feuergas-Adiabate", vgl. Bd. I Abschn. 27). Der Wert L_i ist dann durch die Fläche $B_1 C D F$, Fig. 216, dargestellt.

Ferner wird nun, genau wie in Abschn. 80, die Strömungsenergie der im Zeitelement ausströmenden Gasmenge

$$d\mathfrak{L} = -V L_i \cdot d\frac{1}{v_i}$$

mit V als Rauminhalt der Kammer. In der Zeit, in welcher der Kammerdruck von seinem Anfangswert p_1 bis p_i fällt, wird dann im Ganzen die Strömungsenergie frei

$$\mathfrak{L}_i = -V \cdot \int_{p_1}^{p_i} L_i \cdot d\frac{1}{v_i} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Unter der Voraussetzung adiabatischer Ausdehnung der Rückstände wird nach Abschn. 80

$$d L_i = v_i \cdot d p_i$$

und daher, genau wie dort, Gl. 11

$$\mathfrak{L}_i = \frac{V}{v_1} \cdot \left[L_0 - L_i \frac{v_1}{v_i} - v_1 (p_1 - p_i) \right] \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Bis zur Erreichung des Gegendrucks wird daher

$$\mathfrak{L} = G_0 \cdot [L_0 - v_1 (p_1 - p_2)] \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Der gesamte Arbeitsgewinn wird somit durch die Fläche BCE Fig. 216 dargestellt, dagegen der Arbeitsgewinn bis zum Innen-

druck p_i durch die Fläche BCE_1A_1, wobei A_1E_1 eine von A_1 aus gezogene Adiabate (genauer die Adiabate B_1C mit im Verhältnis v_1/v_i verkürzten Abszissen) ist.

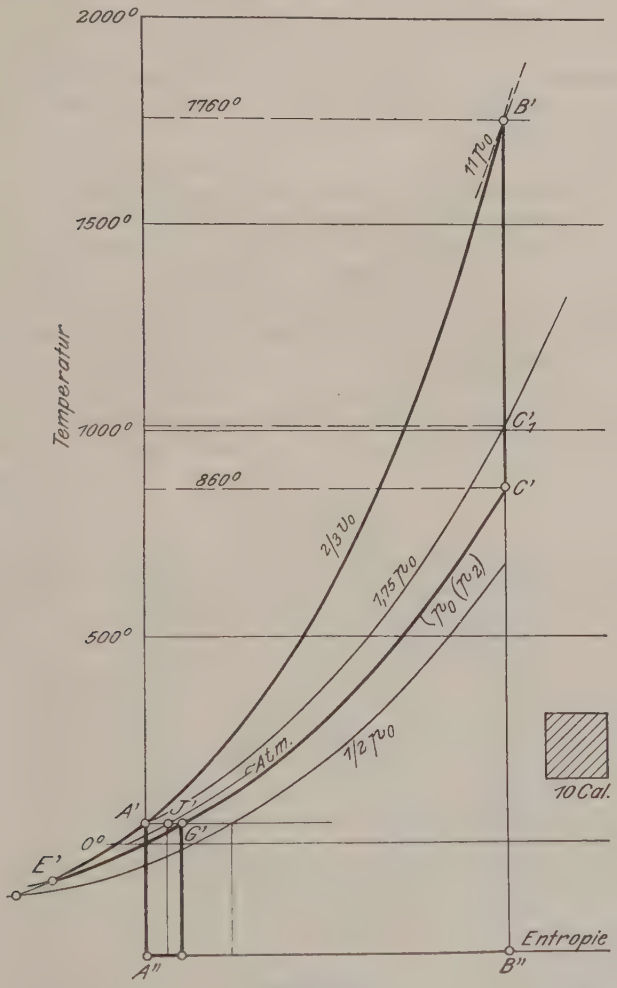


Fig. 217.

Wenn die Aufladung der Kammern unter dem unveränderlichen Druck p_0 erfolgt, wobei dann auch der Abgasrest unter diesem Druck ausgetrieben wird, dann wird auch noch die Rechteckfläche $AEDp_0$ gewonnen. Diese Art der Aufladung ist jedoch schwer zu verwirklichen und es empfiehlt sich daher, die letztgenannte Arbeitsfläche nicht in Rechnung zu stellen.

Im Wärmediagramm erhält man die Darstellung des Arbeitsgewinnes $\mathfrak{L}$, wenn man sich die Fläche BCE Fig. 216 als Ergebnis

eines bei A beginnenden und endigenden, über B_1CE verlaufenden Kreisprozesses vorstellt.

Demgemäß ist in dem Wärmediagramm Fig. 217 $A'B'$ eine Linie konstanten Volumens ($v_1 = \text{konst}$) und die Fläche unter $A'B'$ bis zur Abszissenachse der Heizwert des Gemisches. $B'C'$ ist die adiabatische Ausdehnung bis auf den Gegendruck p_2, also bis zur Linie konstanten Druckes $p_2 = \text{konst}$. $C'E'$ stellt im Kreisprozeß die der Absaugung des ausgeströmten Gases unter dem konstanten Druck p_2 entsprechende Abbildung der Linie CE dar und $E'A'$ die der Strecke EA entsprechende Linie konstanten Volumens, die Rückwärtsverlängerung der Kurve $B'A'$. Da die Fläche $B'C'E'$ die in Arbeit verwandelte Wärme, die Fläche $A'B'B''A''$ die zugeführte Wärme darstellt, so ist das Verhältnis dieser beiden Flächen der thermische Wirkungsgrad des Prozesses.

Zieht man ferner in Fig. 217 durch A' die Kurve konstanten Druckes bis zum Schnittpunkt C_1' mit der Adiabate durch B', so stellt die zwischen $A'B'C_1'$ liegende dreieckige Fläche den Arbeitsgewinn aus der gleichen zugeführten Wärme für den Fall dar, daß das Gemisch vor der Zündung nicht verdichtet wird und hinter der Turbine kein Unterdruck herrscht. Man erkennt, daß der Gewinn, der aus der Vorverdichtung und dem Unterdruck entspringt, schon bei mäßigen Verdichtungsgraden recht erheblich ist.

In Fig. 217 sind zwei Fälle maßstäblich (für Luft bzw. verdünnte Feuergase) aufgetragen. Wie in Abschn. 80 beträgt die für 1 kg Kammerinhalt zugeführte Heizwärme 340 Cal, Fläche $A'B'B''A''$ und die durch B' gehende Kurve gleichen Druckes trägt wie dort die Tafel-Ziffer 11 p_0, die durch A' gehende die Ziffer 1,75 p_0 und der Druck wird daher durch die Verbrennung auf das $11/1{,}75 = 6{,}3$ fache gesteigert.

Im **ersten Falle** ist nun angenommen, daß der Gegendruck der Ausströmung der Kurve konstanten Druckes mit dem Zeichen p_0 in der Tafel entspreche, daß also der Anfangsdruck der Verbrennung und der Gegendruck p_2 im Verhältnis 1,75 : 1 stehen. Würde z. B. $p_2 = 0{,}9$ at sein, so wäre zu verdichten bis $1{,}75 \cdot 0{,}9 = 1{,}575$ at abs. und der Verbrennungsdruck wäre $1{,}575 \cdot 6{,}3 = 9{,}92$ at. Der thermische Wirkungsgrad folgt aus dem Verhältnis der bez. Flächen in Fig. 217 zu 38 v. H., gegenüber nur 28 v. H. ohne Vorverdichtung und Unterdruck.

Im **zweiten Falle** ist angenommen, daß der Gegendruck p_2 der Tafelkurve mit dem Zeichen $\frac{1}{2} p_0$ entspreche. Dies würde bei $p_2 = 0{,}9$ at auf einen Anfangsdruck der Verbrennung von $0{,}9 \cdot 1{,}75 \cdot 2 = 3{,}15$ at abs., einen Enddruck von 19,8 at führen und nach Fig. 217 einen thermischen Wirkungsgrad von **50 v. H.** ergeben.

Man erkennt aus diesen Beispielen, daß die Vorverdichtung bei der Explosions-Gasturbine eine sehr erhebliche Steigerung des Wirkungsgrades ergibt. Während bei der Kolben-Gasmaschine eine mindestens 10fache Verdichtung nötig ist, um auf thermische Wirkungsgrade des (verlustfreien Prozesses) bis 50 v. H. zu kommen, genügt bei dem Prozeß der Holzwarth-Gasturbine 3,5fache Verdichtung, um diese Grenze zu erreichen.

Dabei ist jedoch vorausgesetzt, daß die Vorverdichtungsarbeit nicht von der Gasturbine selbst, sondern von einer durch die Abhitze

der Gasturbine betriebenen Dampfturbine geleistet wird. Die Frage ist, ob es grundsätzlich überhaupt möglich ist, auf diese Weise Verdichtungsgrade wie in den obigen Beispielen zu erreichen.

Man kann wohl annehmen, daß mit einer Dampfturbine bis 14 v. H. der aufgewendeten Wärme, d. i. der Abhitze, als mechanische Arbeit gewonnen werden können. Die Abhitze der Gasturbine ist nun die Wärmemenge, die den Abgasen bei dem konstanten Druck p_2 entzogen werden kann, bis sie atmosphärische Temperatur annehmen, also die Fläche unter $C'G'$ Fig. 217. Haben die Abgase diese Temperatur erreicht, so müssen sie von p_2 bis auf 1 at verdichtet werden. Dazu ist eine (isothermische) Verdichtungsarbeit gleich der Rechteckfläche unter $G'J'$ Fig. 217 erforderlich, die von der Dampfturbine zu leisten ist. Ferner muß die Verbrennungsluft und das Betriebsgas, die atmosphärischen Druck besitzen, bis auf den Anfangsdruck p_0 der Verbrennung verdichtet werden. Das Gewicht dieser Gase ist ebenso groß wie das der Verbrennungsprodukte und ihre Verdichtungsarbeit für 1 kg ist kaum verschieden von derjenigen der kalten Abgase. Daher kann in Fig. 217 die Rechteckfläche unter $J'A'$ als die für die Verdichtung der Luft und des Betriebsgases erforderliche Arbeit (in Cal.) angesehen werden. Die im ganzen von der Dampfturbine zu leistende Verdichtungsarbeit ist also die Fläche unter $G'A'$ in Fig. 217, identisch mit der Fläche $AGDp_0$ in Fig. 216. Ist diese Fläche in einem bestimmten Falle so groß, daß sie von der Dampfturbine unter Berücksichtigung der Verdichter-Wirkungsgrade noch geleistet werden kann, so ist der angenommene Verdichtungsgrad der Gasturbine und daher auch der berechenbare Wirkungsgrad der letzteren theoretisch möglich. In den beiden oben behandelten Beispielen, Fig. 217, beträgt die Verdichtungsfläche bei der geringeren Verdichtung 0,054 Bruchteile der Abhitzefläche, bei der höheren Verdichtung 0,166 Bruchteile. Kann nun die Dampfturbine selbst nicht mehr als 0,12 Bruchteile der Abhitze in Arbeit verwandeln, so kann sie bei einem isothermischen Wirkungsgrad der Verdichtungsmaschinen von 60 v. H. nur 0.072 Bruchteile als Verdichtungsarbeit liefern. Der erste Fall, die geringere Verdichtung wäre dann möglich, und somit auch der theoretische Wirkungsgrad der Gasturbine von 38 v. H. Der zweite Fall dagegen würde einen Wirkungsgrad der Dampfturbinen-Regenerator-Anlage von mindestens 25 v. H. voraussetzen, was nicht möglich ist. Es ist jedoch zu bedenken, daß die wirkliche Gasturbine bedeutend mehr Abhitze liefert als im theoretischen Fall nach Fig. 217 und dadurch rückt auch wieder das höhere Verdichtungsverhältnis in den Bereich der Möglichkeit. Weiteres darüber enthält Abschn. 82. Man kann somit einen theoretischen thermischen Wirkungsgrad der Holzwarth-Gasturbine von 40—45 v. H., bezogen auf die Verbrennungswärme des Betriebsgases als oberste Grenze annehmen.

Für eine Kolben-Gasmaschine mit 14,5facher (als der höch-

sten möglichen) Verdichtung wurde in Abschn. 35 Bd. I ein theoretischer Wirkungsgrad von 45 v. H. (unter Berücksichtigung der veränderlichen spez. Wärmen) berechnet, für einen Dieselmotor mit Verdichtung bis 40 at ein Wirkungsgrad von 52 v. H. Wir können demnach aussprechen, daß die Explosions-Gasturbine nach Holzwarth theoretische thermische Wirkungsgrade von ähnlicher Größe wie die bekannten Kolben-Verbrennungsmotoren erreichen kann, und zwar mit wesentlich geringeren Verdichtungsgraden als diese Maschinen.

82. Die in der Holzwarth-Gasturbine auftretenden Temperatur- und Drucksteigerungen und Ausströmgeschwindigkeiten der Feuergase. Die verlustfreien und die unter Berücksichtigung der Verluste zu erwartenden Arbeitswerte und Ausnützungsverhältnisse.

Nachdem in den Abschnitten 80 und 81 die allgemeinen Grundlagen der Holzwarth-Turbine behandelt sind, handelt es sich jetzt um die genauere zahlenmäßige Bestimmung der wichtigsten Größen. Dabei wird die Feuergastafel Abschn. 64 zugrunde gelegt.

Die Temperatur- und Drucksteigerung kann ermittelt werden, wenn bekannt ist, welche Verbrennungswärme in der Masse von 1 cbm Feuergas (0^0, 760 mm) enthalten ist. Dieser Wert (die Feuergaswärme) ist nach Bd. I, Abschn. 15a

$$Q = \frac{H_u}{V_{g_0}} \frac{1}{1 + (n-1)\, L_{\min} / V_{g_0}} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

worin H_u der untere Heizwert von 1 cbm Betriebsgas (0^0, 760), V_{g_0} der Feuergasraum dieser Gasmenge bei Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge $L_{\min}$ und n das Verhältnis der wirklichen zur theoretischen Luftmenge ist. Für die hochwertigen Gase (Leuchtgas, Koksofengas) und die Öle ist durchschnittlich etwa

$$H_u/V_{g_0} = 850 \text{ Cal/cbm}, \quad L_{\min}/V_{g_0} = 0{,}88,$$

für die geringwertigen Gase (Generatorgas, Hochofengas)

$$H_u/V_{g_0} = 700 \text{ Cal/cbm}, \quad L_{\min}/V_{g_0} = 0{,}56.$$

Ist die Zusammensetzung des Betriebsgases oder Öles bekannt, so können die Werte im einzelnen Fall in bekannter Weise ermittelt werden (Bd. I, 9a).

Mit den obigen Durchschnittswerten ergibt Gl. 1, daß die größten Werte von Q (für $n = 1$) bei den hochwertigen Brennstoffen 850, bei den geringwertigen 700 Cal/cbm nicht überschreiten, während z. B. für $n = 2$ beide Arten von Brennstoffen $Q = 450$ Cal/cbm ergeben. Bei $n < 2$ sind die Werte für die hochwertigen Brennstoffe höher als für die geringwertigen, bei $n > 2$ tritt das umgekehrte ein.

In Fig. 218 sind nun für die Feuergaswärmen

$$Q = 600,\ 550,\ 500,\ 450,\ 370,\ 300,\ 200 \text{ Cal/cbm}$$

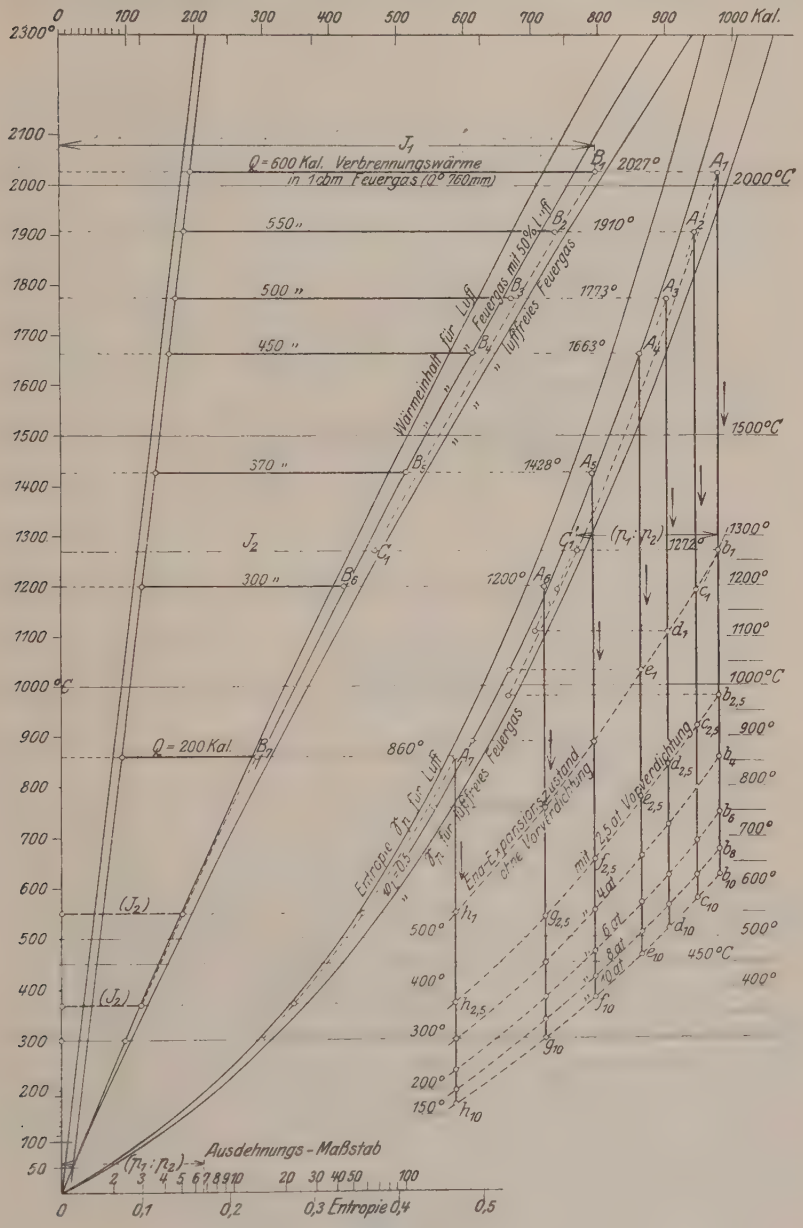

0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 Kal.
2300°
2100
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000 °C
900
800
700
600
500
400
300
200
100
50
J_1
Q = 600 Kal. Verbrennungswärme
in 1 cbm Feuergas (0° 760 mm)
550 „
500 „
450 „
370 „
J_2
300 „
Q = 200 Kal.
(J_2)
(J_2)
2027°
1910°
1773°
1663°
1428°
1200°
860°
2000°C
1500°C
1300°
1200°
1100°
1000°C
900°
800°
700°
600°
500°
450°C
400°
Wärmeinhalt für Luft
„ Feuergas mit 30% Luft
„ luftfreies Feuergas
Entropie für Luft
„ „ luftfreies Feuergas
Endexpansionszustand ohne Vorverdichtung
mit 2,5 at Vorverdichtung
4 at
6 at
8 at
10 at
$(p_1 : p_2)$ → Ausdehnungs-Maßstab
2 3 4 5 6 7 8 9 10 20 30 40 50 100
0 0,1 0,2 0,3 Entropie 0,4 0,5

Fig. 218.

die Endtemperaturen t_1 bei einer Anfangstemperatur $t_0 = 50^0$ für Verbrennung bei gleichbleibendem Raum nach Tafel IV bestimmt worden[1]).

Für $Q = 450$ muß z. B. der Punkt B_4 der Verbrennungstemperatur auf der Kurve $v_l = 0{,}5$ der Wärmeinhalte liegen, weil diese Feuergaswärme der Luftüberschußzahl $n = 2$, also bei hochwertigen Brennstoffen nach der kleinen Nebentafel dem Luftgehalt 0,5 bis 0,45 des Feuergases entspricht; bei den geringwertigen wäre nur $v_l = 0{,}3$ bis 0,35. In Fig. 218 ist nur der erste Fall berücksichtigt. So ergab sich $t_1 = 1663^0$ C. — Für die übrigen Werte der Feuergaswärmen wurden entsprechend die Punkte B_1 bis B_7 gefunden. Die höchste Temperatur bei $Q = 600$ ergab sich zu 2027^0. Bei noch größeren Feuergaswärmen würden die Temperaturen zu tief in das Dissoziationsgebiet fallen und daher nicht mehr zutreffend sein (Abschn. 61). Mit Rücksicht auf die Dissoziation ist es überhaupt fraglich, ob es zweckmäßig ist, mit schärferen Gemischen als 600 Cal zu arbeiten. Nach unten dürfte mit 200 Cal die mit Rücksicht auf die Entzündung und rasche Verbrennung zulässige Grenze bereits unterschritten sein.

Die den obigen Feuergaswärmen zugeordneten Verbrennungstemperaturen und Temperaturverhältnisse sind

$t_1 =$	2027	1910	1773	1663	1428	1200	860^0 C
$T_1/T_0 =$	7,12	6,76	6,34	5,98	5,27	4,56	3,52.

Diese Werte sind in Fig. 219 als Ordinaten zu den Feuergaswärmen als Abszissen aufgetragen.

Die Drucksteigerung infolge der Verbrennung ist

$$\frac{p_1}{p_0} = \alpha \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

mit α als Raumverhältnis des Feuergases und des unverbrannten Gemisches bei gleichem p, T.

Es ist für gasförmige Brennstoffe

$$\alpha = \frac{V_{g_0} + (n-1)\, L_{\min}}{1 + n \cdot L_{\min}} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

und für flüssige

$$\alpha = \frac{V_{g_0} + (n-1)\, L_{\min}}{n \cdot L_{\min}} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

Mit den Werten von V_{g_0} und $L_{\min}$ aus Bd. 1, 15a folgt z. B. für Generatorgas aus Koks

$$\alpha = \frac{0{,}83 + n}{1 + n} \leqq \frac{1}{0{,}915} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

für Koksofengas

$$\alpha = \frac{0{,}69 + 3{,}69\, n}{1 + 3{,}69\, n} \leqq \frac{1}{0{,}935}, \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

[1]) Dabei konnte das doppelt so große Original der Tafel benützt werden.

für Erdöldestillate

$$\alpha = 1 + \frac{0{,}069}{n} \leqq 1^{1{,}069} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Das Druckverhältnis unterscheidet sich daher in jedem dieser Fälle von dem Temperaturverhältnis um so weniger, je größer der Luft-

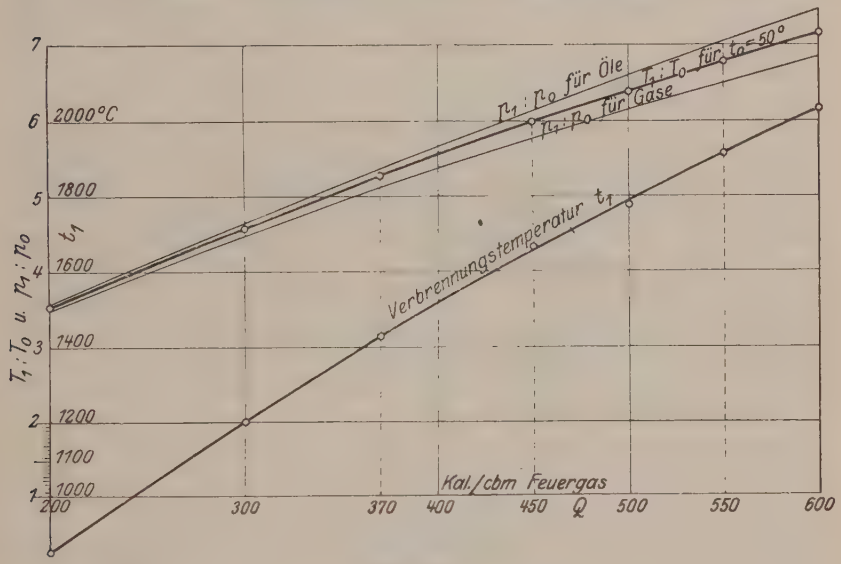


Fig. 219.

überschuß ist. Für Gase ist $p_1/p_0 < T_1/T_0$, für Öle $> T_1/T_0$. In Fig. 219 sind die durchschnittlichen Werte p_1/p_0 für beide Brennstoffarten ebenfalls als Ordinaten aufgetragen.

Die Höchstdrücke p_1 selbst hängen außer von T_1/T_0 noch von den Anfangsdrücken p_0 ab. Bei isothermischer Vorverdichtung auf z. B. $p_0 = 2$ at abs. erhält man doppelt so hohe Verbrennungsdrücke als ohne Vorverdichtung, also im obigen Temperaturbereich Drücke von rd. 15 bis rd. 7 at. abs. — Bei adiabatischer Vorverdichtung auf den gleichen Druck oder sonstwie eintretender Erhöhung der Gemengetemperatur über den angenommenen Anfangswert von 50°[1]) würden sich kleinere Höchstdrücke ergeben, weil beim gleichen $t_1 - t_0$ das Verhältnis T_1/T_0 dann kleiner ist. Man muß daher mit möglichst niedriger Anfangstemperatur arbeiten.

Die Kammertemperatur und die Ausströmtemperatur im Verlaufe der Entladung. Falls von dem Einfluß der Kammerwände auf die Gastemperatur abgesehen wird, dehnt sich der

[1]) Dieser Wert berücksichtigt schon eine mäßige Temperatursteigerung infolge von Verdichtung oder Wärmezufuhr vor der Verbrennung.

Kammerinhalt während der Entladung adiabatisch aus, wobei die Temperatur fällt gemäß

$$\frac{T_i}{T_1} = \left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Die tiefste Temperatur in der Kammer folgt daraus mit $p_i = p_2$, wenn die Kammer bis zum Außendruck entladen wird, dagegen mit $p_i = p_0$, wenn nach erfolgtem Sinken des Druckes bis zum Verdichtungsdruck p_0 der Feuergasrest vom nachströmenden frischen Gemisch unter gleichbleibendem Druck ausgetrieben wird. Verschieden von der jeweiligen Kammertemperatur ist die Ausströmtemperatur t_a der Feuergase, mit der sie die Düse verlassen. Jedes Feuergasteilchen kommt schließlich — vorausgesetzt, daß die Düse entsprechend bemessen ist — mit dem Druck p_2 vor dem Rad an. Die ersten ausströmenden Teilchen erfahren also eine adiabatische Ausdehnung von p_1 bis p_2, die später ausströmenden dagegen nur von p_i bis p_2. Da aber auch der Innendruck p_i durch adiabatische Ausdehnung von p_1 bis p_i erreicht wurde, so erfährt jedes Teilchen im ganzen den adiabatischen Druckabfall von p_1 bis p_2, erreicht also die diesem Abfall entsprechende unveränderliche Ausströmtemperatur gemäß

$$\frac{T_a}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

In Fig. 218 sind nun die Ausströmtemperaturen nach Tafel IV für die 7 verschiedenen Feuergaswärmen ermittelt worden. Zugrunde liegen die Drucksteigerungswerte

$$\frac{p_1}{p_0} = 6{,}80 \quad 6{,}48 \quad 6{,}10 \quad 5{,}77 \quad 5{,}10 \quad 4{,}47 \quad 3{,}48.$$

Ohne Vorverdichtung ($p_0 = p_2$) haben die Ausdehnungsverhältnisse die gleichen Werte. Bei Vorverdichtung von p_2 bis p_0 sind dagegen die Ausdehnungsverhältnisse

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{p_0}{p_2}.$$

Für $Q = 600$ Cal ist z. B. ohne Vorverdichtung die adiabatische Ausdehnung durch die Senkrechte $A_1 b_1$ dargestellt. Der Ort von b_1 folgt daraus, daß die Wagerechte $b_1 c_1$ bis zu der durch A_1 gehenden Entropiekurve gleichen Druckes gleich dem Druckverhältnis 6,80, gemessen an dem Ausdehnungsmaßstab der Tafel, ist. Die Ausströmtemperatur ist 1272°. In gleicher Weise sind die Strecken $A_2 c_1$, $A_3 d_1$ usw. bis $A_7 h_1$ ermittelt worden. Die Punkte b_1, c_1, d_1 bis h_1 konnten durch eine stetige Linie verbunden werden. Die tiefste Ausströmtemperatur, für $Q = 200$ Cal, liegt bei 550°. — Eine zweite Reihe von Punkten, $b_{2,5}$, $c_{2,5}$ ... bis $h_{2,5}$ wurde für Vorverdichtung bis 2,5 at abs. bestimmt, eine dritte für Vorverdichtung auf 4 at und drei weitere Reihen für Vorverdichtung auf 6, 8 und 10 at abs. Im letzten Falle liegen die Ausströmtemperaturen zwischen 625° (für 600 Cal) und 170° (für 200 Cal).

Die Feuergasgeschwindigkeit. Die Ausströmgeschwindigkeit der Feuergase aus der Kammer hat ihren höchsten Wert zu Beginn der Entladung. Für verlustfreie Strömung wird

$$w_{max} = \sqrt{2g\frac{k}{k-1}RT_1\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

oder mit Gl. 9

$$w_{max} = \sqrt{2g\frac{k}{k-1}R(T_1 - T_a)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

woraus sich mit den der jeweiligen Mitteltemperatur und Zusammensetzung der Feuergase entsprechenden Werten von k (Bd. I, Tafel 1) angenäherte Werte von w_{max} errechnen lassen.

Genaue Werte erhält man mit Hilfe der Feuergastafel gemäß der Formel (Bd. I, 66)

$$w_{max} = 91{,}53\sqrt{i_1 - i_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

worin i_1 und i_2 die Wärmeinhalte von 1 kg Feuergas vor und nach der adiabatischen Ausdehnung sind.

Die Entropietafel ist jedoch für die Masse von 1 cbm 0^0, 760 mm gezeichnet, deren Gewicht gleich m/22,4 kg ist, mit m als Molekulargewicht. Für diese Masse ist der Unterschied der Wärmeinhalte daher

$$J_1 - J_2 = \frac{m}{22{,}4}(i_1 - i_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Damit wird aus Gl. 12

$$w_{max} = 433{,}2\sqrt{\frac{J_1 - J_2}{m}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

oder mit $m = 30$ (Durchschn.)

$$w_{max} = 80\sqrt{J_1 - J_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Für die Ausströmung ohne Vorverdichtung bei $Q = 600$ Cal wird nach Fig. 218 z. B.

$J_1 = 794$, $J_2 = 465$ (Abszissen der Punkte B_1 und C_1),

und daher

$$w = 80\sqrt{329} = 1451 \text{ m/sec}.$$

Dagegen wird bei Vorverdichtung auf 10 at $J_2 = 219$, somit $W = 1918$ m/sec.

Für $Q = 450$ wird ohne Vorverdichtung $J_1 - J_2 = 610 - 360 = 250$, $w = 1265$, mit 2,5facher Verdichtung dagegen $J_2 = 267$, $W = 1482$ m/sec.

Da die Werte von w_{max} im übrigen nach Gl. 11 ungefähr proportional der Quadratwurzel aus $T_1 - T_a$ sind, so übersieht man nach Fig. 218, daß bei gleicher Vorverdichtung die Ausströmgeschwindigkeit mit abnehmender Feuergaswärme abnimmt, da $T_1 - T_a$ durch die Strecken A_1b_1, A_2c_1 usw. dargestellt wird. Eine Feuergaswärme von **300 Cal** ergibt ohne Vorverdichtung noch eine Ausströmgeschwindigkeit $w_{max} = 1030$ m/sec, bei 2,5facher Vorverdichtung von 1240 m/sec.

Bei der bis heute angewandten, etwa 2,5fachen Vorverdichtung der Holzwarth-Turbine hat man es also mit verlustfreien größten Ausströmgeschwindigkeiten von 1200 bis 1500 m/sec zu tun. Die wirklichen Ausströmgeschwindigkeiten dürften zwischen etwa 1050 und 1350 m/sec liegen.

Im Verlaufe der Entladung nimmt die Ausströmgeschwindigkeit entsprechend den immer kleiner werdenden Werten des Druckgefälles p_i/p_2 stetig ab. Beim Druck p_i ist

$$w = \sqrt{2\,g\,\frac{k}{k-1}\,p_i v_i\left[1-\left(\frac{p_2}{p_i}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Mit $v_i = v_1 \cdot (p_1/p_i)^{1/k}$ und $v_1 = RT_1/p_1$ wird hieraus

$$w = \sqrt{2\,g\,\frac{k}{k-1}RT_1 \cdot \left[\left(\frac{p_i}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]} \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Daraus folgt, daß z. B. für $p_1 = 10\,p_2$ die Ausströmgeschwindigkeit bis zum Innendruck $p_i = 0{,}4\,p_1$ erst auf rd. $^3/_4$ des Anfangswertes gefallen ist. Die Ausströmgeschwindigkeit fällt also viel langsamer als der Druck. Von besonderer Bedeutung ist dieses Verhalten für die Wirkung des Feuergasstrahles auf die Schaufelung der Gasturbine.

Genauere Werte von w können aus der Feuergastafel gemäß

$$w = 80\sqrt{J_i - J_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

ermittelt werden, indem man den zum adiabatisch erreichten Innendruck p_i gehörigen Wärmeinhalt J_i bestimmt.

Die verfügbaren Arbeitswerte.

Die gesamte bei der Entladung von p_1 bis p_2 für 1 kg Feuergas entwickelte Strömungsenergie wird nach Abschnitt 81, Fig. 216 durch die Fläche BCE dargestellt, wobei vorausgesetzt ist, daß die Kammer bis zum Gegendruck p_2 entladen wird, wie es bisher bei der Holzwarth-Turbine der Fall war. Man kann sich aber auch denken, daß in dem Augenblick, wo der Kammerdruck p_i bis auf den Verdichtungsdruck p_0 gefallen ist, die Spülluft mit dem Druck p_0 eintritt und die Feuergasreste unter diesem gleichbleibenden Druck austreibt. In diesem Falle kommt zu der obigen Arbeitsfläche noch das — unter Umständen nicht unbeträchtliche — Rechteck $p_0 AED$ der Volldruckarbeit der Spülluft. Dieses Arbeitsverfahren würde somit einen wesentlich höheren Druck der Spülluft bedingen, als er bisher bei der Holzwarth-Turbine üblich war.

Die Arbeitsfläche BCE Fig. 216 ist nun im Wärmemaß

$$AL_1 = AL_0 - Av_1(p_1 - p_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Darin ist AL_0 die Arbeitsfläche $p_1 BCD$, die gleich dem Unterschied der Wärmeinhalte $i_1 - i_2$ in B und C ist. Dagegen ist $v_1(p_1 - p_2)$ das Rechteck $p_1 BED$. Wird jedoch mit dem Druck p_0 gespült, so geht nur das Rechteck $p_1 BA p_0$ von AL_0 ab, dessen Inhalt $v_1 \cdot (p_1 - p_0)$ ist.

Man erhält somit im ersten Falle

$$(AL_1)_{1\,kg} = i_1 - i_2 - Av_1(p_1 - p_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

und im zweiten

$$(AL_1)_{1\,kg} = i_1 - i_2 - Av_1(p_1 - p_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Für die Masse von 1 cbm Feuergas (0^0, 760) ist die Arbeit das $m/22{,}4$fache, also mit Gl. 13

$$AL_1 = J_1 - J_2 - \frac{Amv_1}{22{,}4}(p_1 - p_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Mit $p_1 v_1 = RT_1$ und $R = 848/m$ geht diese Gleichung über in

$$AL_1 = J_1 - J_2 - 0{,}08864\, T_1 \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

und Gl. 21 in

$$AL_1 = J_1 - J_2 - 0{,}08864\, T_1 \left(1 - \frac{p_0}{p_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

AL_1 nach Gl. 23 bzw. 24 stellt die Strömungsenergie dar, die aus 1 cbm Feuergas mit der Verbrennungswärme Q verfügbar ist, der Quotient AL_1/Q somit den Wert dieser Strömungsenergie in Bruchteilen der Feuergaswärme, oder mit anderen Worten das Ausnützungsverhältnis der der Gasturbinenkammer zur Verfügung gestellten Wärme durch die Gasturbine allein, ohne Rücksicht auf den Verdichtungsaufwand und den Abwärmegewinn. Soweit der erstere durch den letzteren bestritten werden kann und auf einen etwaigen Überschuß der Abwärmearbeit verzichtet wird, stellen die Quotienten AL_1/Q auch die theoretischen thermischen Wirkungsgrade selbst dar.

Die zur Ausrechnung von AL_1/Q erforderlichen Werte von J_1, J_2, T_1, p_2/p_1 und p_0/p_1 sind oben für eine Reihe von Feuergaswärmen Q und Verdichtungsdrücken p_0 bestimmt worden (Fig. 218). Die gewonnenen Werte sind nachstehend zusammengestellt.

$Q =$	600	550	500	450	370	300	200 Cal/cbm	
$J_1 =$	794	734	669	610	511	420	290 „	
$J_2 =$	465	433	399	360	304	254	181 für $p_0/p_2 = 1$	
	350	324	294	267	220	180	118	2,5
	302	279	245	221	182	145	95	4
	261	239	212	190	153	121	76	6
	235	215	195	172	137	109	64	8
	219	202	179	157	121	97	54	10
$AL_1 =$	155	137	119	108	86	65	37,6 für $p_0/p_2 = 1$	
	270	246	224	201	170	139	90,6	2,5
	318	291	273	247	208	174	123,6	4
	359	331	306	278	237	198	142,6	6
	385	355	323	296	253	210	154,6	8
	401	368	339	311	269	222	164,6	10

Die aus diesen Werten von AL_1 durch Division mit dem zugehörigen Q sich ergebenden Ausnutzungsgrade AL_1/Q der Gasturbine sind in Fig. 220 als Ordinaten zu den Verdichtungsverhält-

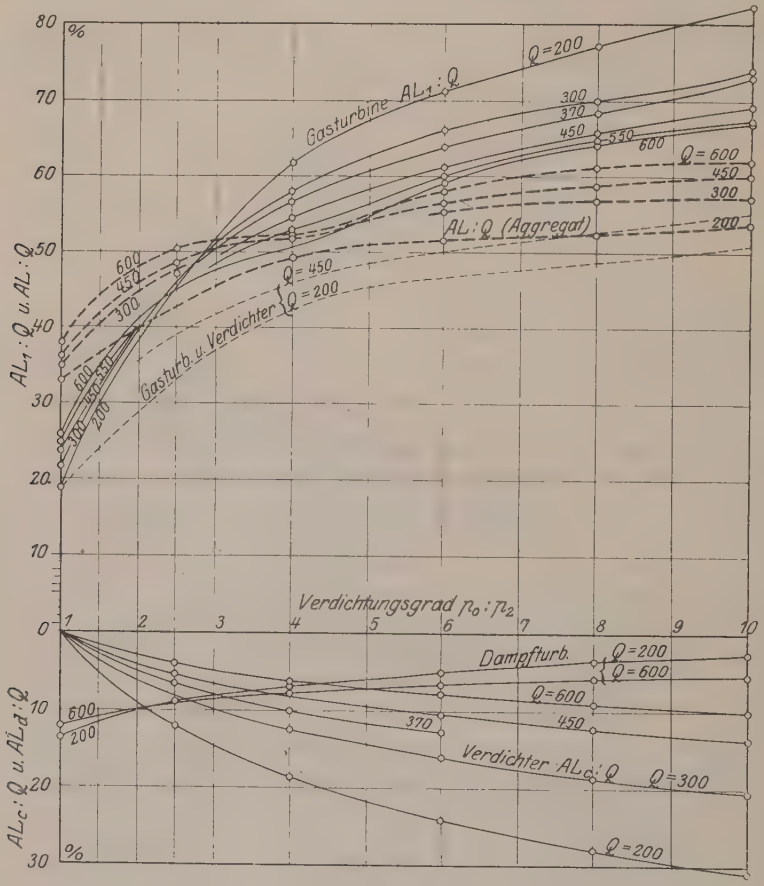


Fig. 220.

nissen als Abszissen aufgetragen. Die Punkte für gleiches Q, also auch für gleiche Verbrennungstemperatur, sind verbunden. Mit zunehmender Verdichtung wächst der Ausnutzungsgrad bei allen Gemischen; bei 2,5facher Verdichtung erreicht er für alle rd. 45 %. Von da an werden die Werte für die schwachen Gemische erheblich höher als für die starken. Bei 5facher Verdichtung werden von dem Gemisch mit 300 Cal rd. 63 %, von dem Gemisch mit 600 Cal nur 54 % erreicht. Bei 10facher Verdichtung kommen die schwächsten Gemische auf 73 bis 80 %, wovon allerdings ein beträchtlicher Teil auf die Vorverdichtung anzurechnen ist. Von der entwickelten

Verbrennungswärme sind also verhältnismäßig sehr hohe Bruchteile als mechanische Strömungsenergie verfügbar.

Die obigen Werte AL_1 sind nach Gl. 24 berechnet, also für Spülung und Ladung mit dem vollen Verdichtungsdruck. Die Werte nach Gl. 23 werden mit zunehmender Verdichtung kleiner, bei 6facher Verdichtung um 25 Cal, also AL_1/Q um $25/600 = 0{,}04$ bei 600 Cal, um $25/300 = 0{,}08$ bei 300 Cal.

Der Verdichtungsaufwand. Der Arbeitsaufwand für die Verdichtung von 1 kg unverbranntem Gemisch bei der unveränderlichen Temperatur t_0' vom Außendruck p_2 bis auf p_0 beträgt

$$AR_g T_0' \cdot \ln(p_0/p_2) \text{ Cal.}$$

Das Gewicht von 1 cbm Feuergas (0^0, 760) ist m/22,4 kg und ebenso groß ist das Gewicht des zugehörigen Brennstoffluftgemisches. Die Arbeit zur Verdichtung des letzteren ist also

$$AL_c = mAR_g T_0' \cdot \ln(p_0/p_2)/22{,}4 .$$

Nun ist die Gaskonstante des Feuergases

$$R = 848/\text{m}$$

und ferner gilt $R/R_g = \alpha$, also $mR_g = 848/\alpha$.

Damit und mit $A = 1/427$ erhält man

$$AL_c = \frac{1{,}985}{22{,}4\,\alpha} T_0' \cdot \ln\frac{p_0}{p_2} = \frac{0{,}204}{\alpha} T_0' \cdot \log\frac{p_0}{p_2} \quad \ldots \quad (25)$$

Da 1 cbm Feuergas, also auch die der letzten Gleichung zugrunde liegende gleich große Masse von Brennstoffluftgemisch die Verbrennungswärme Q enthält, so ist der Verdichtungsaufwand in Bruchteilen von Q gleich AL_c/Q. Man erhält mit $\alpha = 0{,}95$ als Durchschnittswert und $t_0' = 15^0$ (Außentemperatur)

$$AL_c = 62 \log\frac{p_0}{p_2}$$

und daraus für

$\frac{p_0}{p_2} =$	1,5	2	2,5	3	4	6	8	10
$AL_c =$	11	18,7	24,7	29,6	37,5	48,3	56	62 Cal.

Die hiermit für die verschiedenen Werte von Q sich ergebenden Werte von AL_c/Q sind in Fig. 220 gleichfalls als Ordinaten zu den Verdichtungsverhältnissen als Abszissen aufgetragen. Für die Verdichtung ist demnach ein um so größerer Bruchteil der Verbrennungswärme aufzuwenden, je höher die Verdichtung und je schwächer die Ladung ist. Der Unterschied der Ordinaten der Kurven AL_1/Q und AL_c/Q ergibt den theoretischen thermischen Wirkungsgrad ohne Rücksicht auf die Abwärmeverwertung.

Für $Q = 600$, 450 und 200 sind diese Wert gleichfalls eingetragen. Bei 2,5facher Verdichtung kommt man bei den Feuergasen mit 450 bis 600 Cal auf rd. 40%, bei 6facher Verdichtung auf rd. 50% verlustfreien thermischen Wirkungsgrad.

Der Arbeitswert der Abwärme. Die aus dem Turbinengehäuse austretenden Feuergase werden zur Dampferzeugung in einem Abhitzekessel verwendet und mit dem daraus gewonnenen Dampf wird eine Dampfturbine betrieben, die für 1 cbm (0°, 760) Feuergas die Arbeit AL_d verrichtet, um deren Bestimmung es sich nun handelt.

Die Temperatur t_a der aus dem Rad austretenden Feuergase beträgt bei den scharfen Gemischen und 2,5facher Vorverdichtung noch gegen 1000° C und selbst bei dem schwachen Gemisch von 300 Cal noch 550° C. Die Betriebsfähigkeit und Betriebssicherheit der Gasturbine bedingt die Herabsetzung dieser Temperatur auf 450° C durch Beimischung kalter Spülluft. Zur Verwertung im Abhitzekessel stehen also nur Abgase von 450° zur Verfügung. Diese Heizgase dürfen wegen ihres Dampfgehaltes an den Heizflächen nicht unter etwa 80° abgekühlt werden, so daß von der in ihnen enthaltenen Wärme nicht mehr als rd. $(450 - 80)/450 = 0{,}82$ Bruchteile auf den Dampf übertragen werden können. Die von 1 cbm Feuergas mitgeführte Abwärme, die auch in den verdünnten Abgasen enthalten ist, beträgt J_2 Cal über 0° und etwa $J_2 - 7$ Cal über der Anfangstemperatur, so daß in den Dampf des Abhitzekessels rd. $0{,}8\,(J_2 - 7)$ Cal übertreten können. In einer Dampfturbine mit Kondensation werden davon günstigen Falles etwa 20% in Arbeit umgesetzt. Man erhält somit

$$AL_d = 0{,}8 \cdot 0{,}2 \cdot (J_1 - 7) = 0{,}16\,(J_2 - 7) \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Von der Feuergaswärme Q werden somit AL_d/Q Bruchteile durch die Abwärmeturbine in Arbeit umgesetzt.

Man erhält für

$Q = 600$	550	500	450	370	300	200	Cal/cbm	
$AL_d = 73{,}2$	68	62,7	56,5	47,5	39,6	27,8	für	$p_0/p_2 = 1$
55,6	50,8	46,0	41,6	34,0	27,5	17,7	„	„ $= 2{,}5$
47,0	43,5	38,1	34,2	28,0	22,0	14,1	„	„ $= 4$

Die entsprechenden Werte von AL_d/Q, die sich für die verschieden starken Gemische bei gleicher Verdichtung wenig voneinander unterscheiden, sind in Fig. 220 für $Q = 600$ und 200 Cal als Ordinaten aufgetragen. Ohne Verdichtung sind es 12 bis 14%, bei 2,5facher Verdichtung 9%, bei 6facher Verdichtung 5,5 bis 7%. Die Schnittpunkte der Verdichterkurven mit den Dampfturbinenkurven von gleichem Q lassen erkennen, bis zu welchem Verdichtungsgrad die Verdichterleistung jeweils vollständig aus der Abwärme bestritten werden kann. Für $Q = 600$ liegt diese Grenze bei 5facher, für $Q = 300$ bei 2,7facher Verdichtung.

Die gesamte verfügbare Arbeit und der thermische Wirkungsgrad des Aggregats. Die gesamte aus 1 cbm Feuergas mit der Verbrennungswärme Q verfügbare Arbeit ist

$$AL = AL_1 - AL_c + AL_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

als Summe der Arbeiten der Gasturbine, der Verdichter und der Dampfturbine. In Bruchteilen der Verbrennungswärme ist dies

$$\eta_{th} = \frac{AL_1}{Q} - \frac{AL_c}{Q} + \frac{AL_2}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

der theoretische thermische Wirkungsgrad des Aggregats. In Fig. 220 sind auch diese Werte als Ordinaten aufgetragen. Selbst ohne Vorverdichtung werden Werte von 33 bis 38% erreicht, bei 3facher Verdichtung etwa 50% und bei 7facher bis 60%.

Die Arbeiten und Wirkungsgrade mit Rücksicht auf die Verluste.

In der Gasturbine und in den Verdichtern treten Verluste auf, wodurch die Leistung der Gasturbine vermindert, der Leistungsbedarf der Verdichter erhöht wird. Andererseits wird die Menge der Abwärme und somit auch die Leistung der Abwärmeturbine vermehrt.

Gasturbine. Der wirkliche Verbrennungsdruck wird kleiner als der verlustfreie Wert, weil im Verlaufe der Verbrennung ein Bruchteil der Verbrennungswärme an die Kammerwände übergeht. Von dieser Wärme kehrt allerdings während der sofort auf die Verbrennung folgenden Ausdehnung ein Teil in das Feuergas zurück und die Ausdehnung wird infolgedessen oberhalb der Adiabate verlaufen. Auch die Ausströmtemperatur wächst vom Beginn bis zum Ende der Entladung. Die Entladungsenergie wird im ganzen kleiner als der oben berechnete verlustfreie Wert AL_1. Veranschlagt man den Verlust etwa auf 10%, so wird die wirkliche verfügbare Entladungsenergie

$$\eta_v \cdot AL_1 = 0{,}9\, AL_1 .$$

Von diesem Betrag wird jedoch durch die Strömungswiderstände in der Düse und besonders im Rad bis zum Austritt aus der Schaufelung ein Bruchteil in Wärme zurückverwandelt und die Schaufelung vermag den Feuergasstrahl auch nur einen Teil seiner Strömungsenergie als Umfangsarbeit zu entziehen; der Rest geht nach dem Austritt zum größten Teil ebenfalls in Wärme über. Die an den Umfang des Rades abgegebene Strahldruckarbeit wird ferner durch Reibung und Ventilation des Rades zum Teil wieder in Wärme zurückverwandelt, so daß nur der Bruchteil η_m als nutzbare Arbeit AL_1' der Radwelle erscheint. Mit η_u als Umfangswirkungsgrad (einschließlich der Strömungsverluste) wird daher

$$AL_1' = \eta_v \cdot \eta_u \cdot \eta_m \cdot AL_1 = \eta_e \cdot AL_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

η_u ist in hohem Grade von der Art und Ausführung der Schaufelung, sowie von der wechselnden Geschwindigkeit des Gasstrahls abhängig und es ist eine der wichtigsten und schwierigsten konstruktiven Aufgaben, diesen Wert auf eine für die Wirtschaftlichkeit der Turbine erforderliche Höhe zu bringen. Ähnliches gilt, besonders mit Rücksicht auf die Ventilationsverluste, für den Wert η_m (mecha-

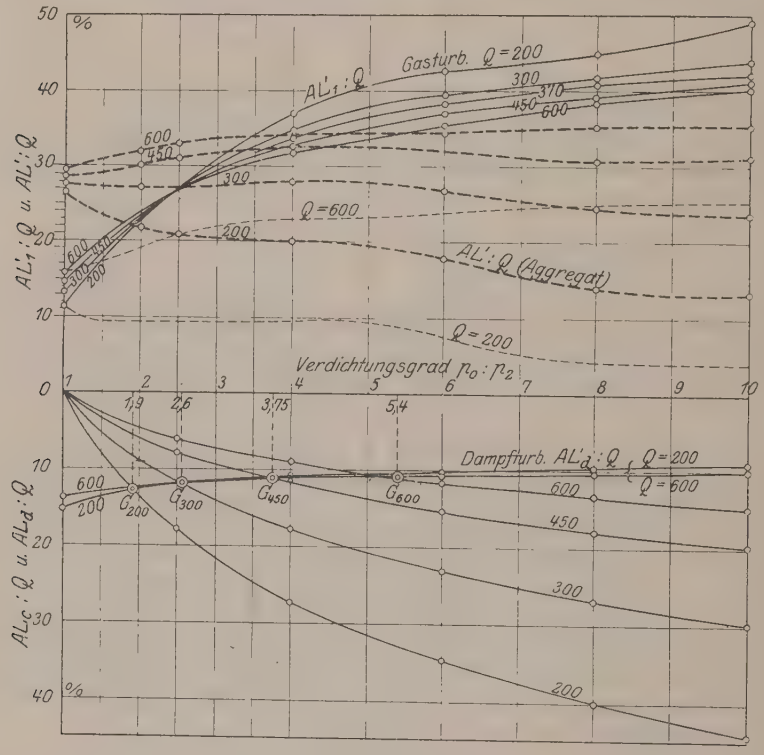


Fig. 221.

nischer Wirkungsgrad). Ein höherer Wert als $\eta_e = 0{,}6$ dürfte auch im günstigen Falle nicht zu erreichen sein, so daß von der verfügbaren Feuergaswärme Q der Bruchteil

$$\frac{AL_1'}{Q} = \eta_e \cdot \frac{AL_1}{Q} = 0{,}6\,\frac{AL_1}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

als nutzbare Radarbeit verfügbar bleibt.

In Fig. 221 sind diese Werte als Ordinaten zu den Verdichtungsverhältnissen als Abszissen aufgetragen (ausgezogene Kurven) und zwar wie oben in Fig. 220 für verschiedene Werte von Q. Bei 2,5facher Verdichtung werden bei den scharfen und schwachen Gemischen

etwa $27\,^0/_0$ erreicht. Bei 6facher Verdichtung ergibt das Feuergas von 600 Cal $35\,^0/_0$, das von 300 Cal fast $40\,^0/_0$. Mit zunehmender Verdichtung wachsen die Werte weiter.

Ferner ist nun die wirkliche Verdichtungsarbeit im Verhältnis $1/\eta_k$ größer als der verlustfreie Wert AL_c nach Gl. 25. Unter günstigen Verhältnissen kann man $\eta_k = 0{,}70$ erreichen, so daß man erhält

$$AL_c' = \frac{1}{0{,}7} AL_c = \frac{1}{\eta_k} \cdot \frac{0{,}204}{\alpha} T_0 \cdot \log \frac{p_0}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

In Bruchteilen der Verbrennungswärme ist dies AL_c'/Q. Auch diese Werte sind in Fig. 221 (nach unten) als Ordinaten aufgetragen.

Zieht man diese Ordinaten von denen der Kurven AL_1'/Q ab, so erhält man den thermischen Wirkungsgrad der Gasturbine mit den von ihr selbst angetriebenen Verdichtern, also ohne Rücksicht auf die Abwärmeverwertung (fein gestrichelte Kurven).

Die Abwärme-Dampfturbine. Als Abwärme steht eine Wärmemenge J_2' zur Verfügung, die um den Betrag $AL_1 - 0{,}6\,AL_1 = 0{,}4\,AL_1$ größer ist, als bei der verlustfrei arbeitenden Turbine; dabei ist auch die vom Kühlwasser aufgenommene Wärme mitgerechnet. Man hat also

$$J_2' = J_2 - 7 + 0{,}4\,AL_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Gehen davon $80\,^0/_0$ in den Dampf über und verwandelt die Dampfturbine $20\,^0/_0$ des Wärmeinhaltes in Nutzarbeit, so wird die letztere

$$AL_d' = 0{,}16\,(J_2 - 7 + 0{,}4\,AL_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

In Bruchteilen der Feuergaswärme ist dies AL_d'/Q. Auch diese Werte sind in Fig. 221 (nach unten) als Ordinaten aufgetragen. Ohne Verdichtung sind es etwa $15\,^0/_0$, bei 2,5facher Verdichtung $12\,^0/_0$, bei 6facher Verdichtung $10\,^0/_0$ der Verbrennungswärme. Die Schnittpunkte G der Verdichterkurven mit den Dampfturbinenkurven lassen erkennen, bis zu welcher Verdichtung jeweils die Verdichterarbeit von der Dampfturbine bestritten werden kann.

Die gesamte Nutzarbeit des Aggregates ist nun

$$AL' = AL_1' - AL_c' + AL_d' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

und der wirkliche thermische Gesamtwirkungsgrad

$$\eta_{th}' = \frac{AL_1'}{Q} - \frac{AL_c'}{Q} + \frac{AL_d'}{Q} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Auch diese Werte sind in Fig. 221 als Ordinaten aufgetragen.

Am wenigsten abhängig von der Schärfe der Gemische sind diese Werte bei Betrieb ohne Verdichtung, wo sie zwischen 26,5 und $29{,}5\,^0/_0$ liegen. Mit wachsender Verdichtung nimmt bei den scharfen Gemischen ($Q = 600$) der Wert zunächst bis auf rd. $34\,^0/_0$ bei rd. 3,5facher Verdichtung zu, bleibt dann unverändert in dieser Höhe bis zur 6fachen Verdichtung und nimmt von da ab langsam weiter zu. Bei $Q = 450$ sind die Werte bis zur 5fachen Verdichtung um rd. $2\,^0/_0$ kleiner, um dann bis zur 8fachen Verdichtung abzu-

nehmen. Bei $Q = 300$ Cal bleiben die Gesamtwirkungsgrade bis zur 3fachen Verdichtung unverändert auf etwa 27 bis 28%, wachsen bis zur 4,5fachen Verdichtung nur wenig und nehmen von da an dauernd ab. — Die ganz schwachen Gemische ($Q = 200$) zeigen von Anfang an eine erhebliche Abnahme.

Die erforderlichen Spülluftmengen. Die theoretische Austrittstemperatur der Feuergase liegt für Feuergaswärmen $Q \gtrless 400$ Cal. bei allen Verdichtungsdrücken bis 10 at höher als 450°, wie Fig. 218 zeigt; die wirkliche Austrittstemperatur aus dem Rad ist wegen der Strömungsverluste in diesem noch höher als die theoretische. Holzwarth führt daher nach erfolgter Entladung einen Strom kalter Spülluft durch die Kammer und den Radkranz. Die Menge dieser Luft ist so zu bemessen, daß sich bei ihrer Vermischung mit den austretenden Feuergasen im Radraum eine Temperatur von nicht mehr als 450° ergibt. Es frägt sich nun, wie viel cbm Luft (x) von Außentemperatur für je 1 cbm Feuergas hierzu erforderlich sind. Je nach der Feuergaswärme Q, dem Verdichtungsverhältnis p_0/p_2 und der entsprechenden Austrittstemperatur T_2 wird x verschieden sein; sein Wert ist wesentlich bestimmt durch den Wärmeinhalt J_2'' der austretenden Feuergase. Aus dem obigen Wert J_2', der um die Kühlwasserwärme — also um mindestens 0,1 J — größer ist als J_2'', folgt

$$J_2'' = J_2' - 0{,}1\,J_1 = J_2 + 0{,}4\,A\,L_1 - 0{,}1\,J_1 \quad \ldots\ldots \quad (36)$$

Hiernach können die Werte von J_2'' für verschiedene Werte von Q und p_0/p_2 errechnet werden.

Die Spülluftmenge x ist nun durch die Bedingung bestimmt, daß die Summe der Wärmeinhalte von 1 cbm austretender Feuergase (J_2'') und von x cbm (0°,760 mm) Spülluft von $t_0°$ gleich ist dem Wärmeinhalt von $1 + x$ cbm des Feuergas-Spülluftgemisches von 450°. Daher gilt

$$J_2'' + x \cdot J_{l,t_0} = (1 + x) \cdot J_{1+x,\,450°}$$

und hieraus folgt

$$x = \frac{J_2'' - J_{1+x,\,450}}{J_{1+x,\,450} - J_{l,\,t_0}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (37)$$

Der Wärmeinhalt von 1 cbm (0°,760 mm) Luft von $t_0 = 10°$ ist etwa 3 Cal., derjenige von 1 cbm des Feuergasluftgemisches von 450° etwa 145 Cal. (Taf. IV). Hiermit geht Gl. 37 über in

$$x = \frac{J_2'' - 145}{142} \simeq \frac{J_2''}{142} - 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

Hieraus folgen die in der nebenstehenden Zahlentafel enthaltenen Werte von x:

$Q =$	600	550	500	450	370	300	200
$\frac{p_0}{p_2} = 1$	2,1	1,87	1,62	1,42	0,97	0,62	0,12
2,5	1,61	1,40	1,18	0,96	0,62	0,31	< 0
4	1,40	1,22	0,97	0,76	0,45	0,17	
6	1,22	1,04	0,83	0,64	0,33	0,06	
8	1,13	0,94	0,76	0,56	0,27	0,01	
10	1,06	0,89	0,68	0,50	0,20	< 0	

Bei der bisher üblichen 2,5 fachen Verdichtung sind also selbst für scharfe Feuergase von 600 Cal. nicht mehr als etwa 1,6 cbm Spülluft für 1 cbm Feuergas, für mittlere Feuergase von 450 Cal. nicht mehr als 1 cbm Spülluft erforderlich. Bezogen auf 1 cbm unverbranntes Gemisch sind die Mengen α mal so groß (Gl. 5—7).

Zwecks Feststellung der durch die Spülluft verursachten zusätzlichen **Ventilationswiderstände** hat Holzwarth Versuche mit 2 elektrisch angetriebenen zweikränzigen Gasturbinen — Rädern von 1 m Durchm. und 79 bzw. 55 mm Schaufellänge ausgeführt. Zum Antrieb der Räder waren bei Betrieb ohne Spülluft 49,5 bzw. 32,3 kW an der Turbinenwelle bei 3000 minutl. Umdrehungen erforderlich, bei Betrieb mit Spülluft dagegen 54 bzw. 40,3 kW (Temperatur im Radraum 87 u. 73°, bzw. 55 u. 56°, Druck 754 mm Hg. abs. bzw. 0.25 m W.S. Überdruck, 635 mm Hg. abs. bzw. 0,55 m Überdr.). Die Spülluft strömte den Rädern aus den Feuergasdüsen zu, die Räume zu beiden Seiten der Radscheibe waren durch weite Öffnungen im Zwischenkranz verbunden. Die Ergebnisse der Versuche, die sich auf Umdrehungszahlen von 2600 bis 3200 erstreckten, lassen sich durch die bekannte AEG-Formel für Dampfturbinen mit $\beta = 2{,}65$ bzw. 2,0 ohne Spülluft und $\beta = 2{,}8$ mit Spülluft darstellen (bei Dampfturbinen ist $\beta = 2{,}06$ für kW).

Der Einfluß der Anfangstemperatur t_0 des Gemisches. Bei der Aufladung der Kammern erwärmt sich das Ladegemisch an den heißen Kammerwänden. Je höher nun t_0 wird, desto kleiner ist beim gleichen Ladedruck p_0 das Gewicht der Ladung und demgemäß auch die Leistungsfähigkeit der einzelnen Kammer. Aber auch der theoretische thermische Wirkungsgrad des Vorgangs wird mit steigender Temperatur t_0 niedriger, und zwar nimmt η_{th} für je 100° Temperaturzunahme um reichlich 0,01 ab, so daß auch aus diesem Grunde die Leistung der Kammern fällt. Mit wachsendem t_0 wächst ferner die Verbrennungstemperatur t_1 und damit die größte Ausströmgeschwindigkeit $c_{1\,max}$ der Feuergase. Die Folge davon ist, daß bei gegebener Umfangsgeschwindigkeit u der Umfangs-Wirkungsgrad des Rades abnimmt, weil $c_{1\,max}/u$ größer wird. Auch aus diesem dritten Grunde sinkt somit die Leistung und der Wirkungsgrad der Turbine. Die höhere Verbrennungstemperatur zieht endlich auch vermehrten Arbeitsverlust durch größere Wärmeabgabe an das Kühlwasser nach sich. Es ist daher, wie auch die Versuche gezeigt haben, für den Erfolg sehr wichtig, daß t_0 möglichst niedrig gehalten wird.

Der Umfangs-Wirkungsgrad ein- und zweikränziger Gasturbinenräder. Für jede Turbinenschaufelung gibt es eine durch den Winkel α_0 der Leitkanäle oder Düsen, den Austrittswinkel β_2 der Laufradschaufeln und das Verhältnis c_1/u bestimmte obere Grenze η_{uo} des Umfangswirkungsgrads und zwar nimmt bei der einfachen Schaufelung dieser Wert mit wachsendem c_1/u ab, nur für $c_1/u < 2$ zu. Für $\alpha_0 = 17°$, $\beta_2 = 21°\,30'$ wird z. B. für

$c_1/u =$	1	1,5	2	3	4	6	8
$\eta_{uo} =$	0,47	0,80	0,97	0,84	0,70	0,52	0,41

Von diesen Werten gehen noch mindestens 15 % für Strömungsverluste im Leit- und Laufrad ab. Nun nimmt aber bei der Gasturbine die absolute Ausströmgeschwindigkeit c_1 der Feuergase von dem Größtwert $c_{1\,max}$ im ersten Augenblick der Entladung allmählich ab, um am Ende der Entladung auf Null oder einen Wert $c_{1\,min}$ von einigen 100 m/sec zu fallen, je nachdem bis zum Außendruck oder bis zum Spülluftdruck entladen wird. Wie die nähere Untersuchung ergibt, wird durch diesen Umstand η_{uo} nicht unerheblich über seinen Wert bei $c_{1\,max}/u$ gesteigert, weil erhebliche Bruchteile der verfügbaren Strömungsenergie bei kleineren, also günstigeren Werten von c_1/u zur Wirkung kommen, und die Werte von c_1/u in der Nähe von Null wegen der geringen dann noch vorhandenen Mengen von Strömungsenergie ohne Einfluß sind. Man erhält für das einkränzige Rad die folgenden mittleren Umfangswirkungsgrade für

$c_{1\,max}/u =$	4	6	8	10
$(\eta_{uo})_m =$	0,81	0,61	0,50	0,425

und für das zweikränzige Rad

$$(\eta_{uo})_m = 0{,}94 \qquad 0{,}87 \qquad 0{,}75 \qquad 0{,}66.$$

Nun liegen die Werte $c_{1\,max}$ in dem Gebiet zwischen 1100 und etwa 1500 m/sec, somit die Werte $c_{1\,max}/u$ für $u = 200$ m/sec bei 5,5 bis 7,75. Die obere Grenze von $(\eta_{uo})_m$ liegt demnach für das einkränzige Gasturbinenrad bei etwa 0,61, für das zweikränzige bei 0,87. Mit einem thermischen Wirkungsgrad $\eta_{th} = 0{,}45$ wird also die obere, wegen der Wärme- und Strömungsverluste nicht ganz erreichbare Grenze des gesamten Wärmewirkungsgrades (ohne Verdichtungsaufwand und Abwärmegewinn) beim einkränzigen Rad $\eta_0 = 0{,}61 \cdot 0{,}45 = 0{,}27$, beim zweikränzigen $0{,}87 \cdot 0{,}45 = 0{,}39$. Rechnet man für die Wärme- und Strömungsverluste zusammen 30 %, so erscheint beim einkränzigen Rad $\eta_e = 0{,}274 \cdot 0{,}7 = 0{,}20$ und beim zweikränzigen $0{,}39 \cdot 0{,}7 = 0{,}273$ gesamter Wärmewirkungsgrad am Radumfang erreichbar. Davon gehen noch die Reibungs- und Ventilationsverluste des Laufrads ab.

83. Das gemischte Explosions- und Gleichdruck-Verfahren für Öl- und Gasturbinen nach Holzwarth.

Bei Versuchen mit der von der Maschinenfabrik Thyssen erbauten Ölturbine Holzwarthschen Systems, die langgestreckte Verbrennungskammern mit zwei Zündstellen A und B nach Fig. 222 besitzt, fand Holzwarth[1]), daß die Verbrennung und Entladung sehr verschieden verlief, je nachdem die Zündung nur in A oder nur in B erfolgte. Bei Zündung in A trat im Druck-Zeitdiagramm die übliche explosionsartige Verbrennungslinie mit Spitze in a, Fig. 223, und daran anschließender Entladungslinie ac auf. Bei Zündung in B stieg dagegen der Verbrennungsdruck nur bis b, blieb dann eine Zeitlang, von b bis b_1, fast unverändert und fiel erst von b_1 an allmählich nach $b_1 c_1$. Sowohl bei Zündung in A als in B öffnete sich das Düsenventil, das die Ausströmdüse von der Verbrennungskammer absperrt, mit dem Beginn der Verbrennung, jedoch bei Zündung in B wesentlich schneller als bei Zündung in A. Im ersteren Falle war der Eröffnungsquerschnitt des Düsen-

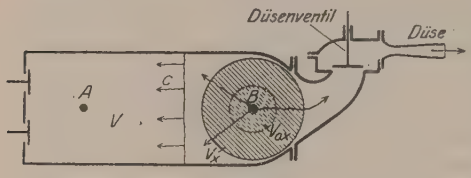


Fig. 222.

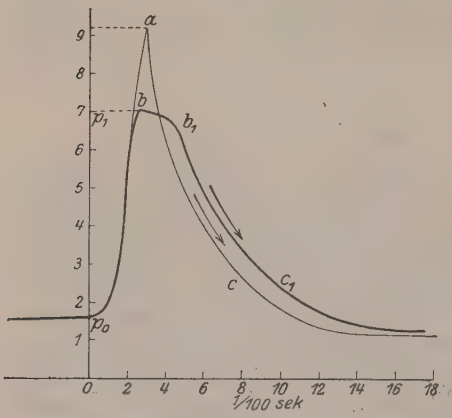


Fig. 223.

[1]) Nach Mitteilung an den Verfasser vom 11. November 1921.

Unsere Patentanmeldung 22/15
DRP 379 859

ventils bei Beginn des Gleichdrucks etwa doppelt so groß, als der engste Düsenquerschnitt, so daß freie Verbindung zwischen der Kammer und der Düse bestand.

Der beobachtete Druckverlauf bei Zündung in B erklärt sich wie folgt. Durch die größere Nähe der Zündstelle am Düsenventil gelangt der allmählich sich entwickelnde Verbrennungsdruck rascher und in höherem Betrag an das Düsenventil, als bei Zündung an der weiter entfernten Stelle A, und stößt das Ventil weit auf, bevor

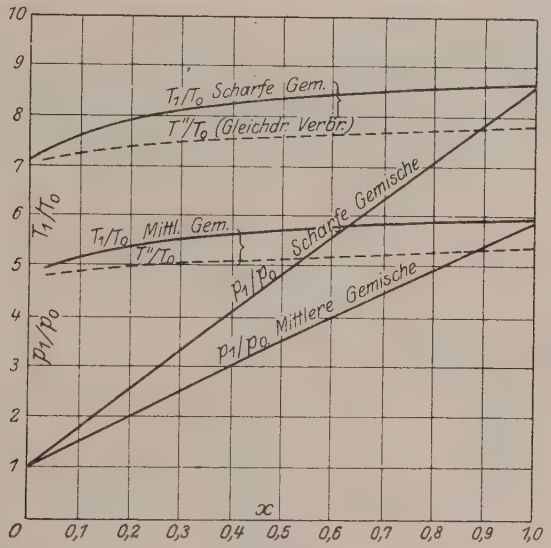


Fig. 224.

sich die Verbrennung auf den ganzen Kammerinhalt ausgebreitet hat. Von b an steigt der Verbrennungsdruck nicht weiter, weil die Feuergase durch das weit geöffnete Düsenventil ungehindert zur Ausströmdüse gelangen und durch diese entweichen können. Daß aber der Druck zwischen b und b_1 trotzdem nicht sinkt, sondern unverändert bleibt, ist ein Zeichen dafür, daß während dieser Periode durch die fortschreitende Verbrennung ebensoviel neues Feuergas dem Raume nach gebildet wird, als bereits vorhandenes Feuergas in der gleichen Zeit ausströmt.

Der Verbrennungsvorgang dürfte sich daher wie folgt abspielen. Um den Zündpunkt B bildet sich zunächst ein allmählich an Durchmesser zunehmender Feuerball von kugelartiger Gestalt, wobei der Druck in der Kammer allmählich steigt. Der Druckanstieg ist dadurch bedingt, daß infolge der bei der Verbrennung eintretenden Erhitzung der jeweilige Raum des Feuerballs (V_x) größer ist als der Raum (V_{0x}) der Gemischmenge xG_0, aus der er entstanden ist, und

[1]) Vgl. hierzu Abschn. 77.

daß andererseits die jeweils noch nicht verbrannte Gemischmenge $(1-x)G_0$ vom ursprünglichen Raum $V-V_{0x}$ auf $V-V_x$ adiabatisch verdichtet wird. Aus der Gleichheit des Druckes im Feuerball und im noch unverbrannten Gemisch errechnet sich der Druck, der zu dem jeweils verbrannten Bruchteil xG_0 des ganzen Kammerinhaltes G_0 gehört. Wenn alles verbrannt ist $(x=1)$, ohne daß bis dahin wesentliche Mengen ausströmen, so erreicht der Verbrennungsdruck seinen Höchstwert, wie er der Verbrennung bei unveränderlichem Raum entspricht.

Das Ergebnis dieser Rechnung[1]) zeigt Fig. 224, in der die jeweils verbrannten Teilmengen x als Abszissen, die bis dahin erreichten Verbrennungsdrücke und Verbrennungstemperaturen als Ordinaten aufgetragen sind und zwar für scharfe Gemische mit im ganzen 8,7 facher und für mittlere mit 6 facher Drucksteigerung. Wenn z. B. die Hälfte des Kammerinhalts verbrannt ist $(x = 0{,}5)$, hat der Verbrennungsdruck bei dem scharfen Gemisch das 4,9 fache, bei dem mittleren das 3,5 fache des Anfangsdrucks erreicht.

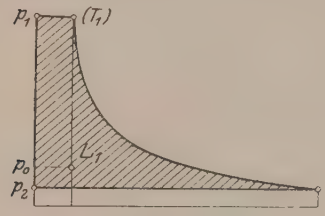


Fig. 225.

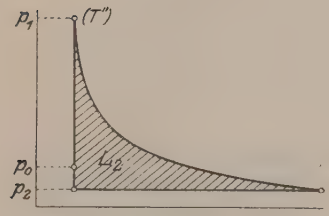


Fig. 227.

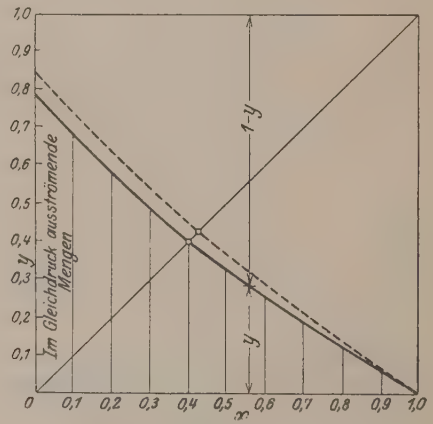


Fig. 226.

Aus der beim Beginn der Gleichdruck-Verbrennung, Punkt b erreichten Drucksteigerung kann man umgekehrt nach Fig. 224 auf den Bruchteil x der bis dahin unter Drucksteigerung verbrannten Masse schließen. Der Rest $1-x$ verbrennt im Gleichdruck, indem die Verbrennungszone gleichförmig nach rückwärts fortschreitet, während gleichzeitig vorn durch die Düse das früher gebildete Feuergas abströmt. Als Geschwindigkeit der gleichförmig im Gleichdruck fortschreitenden Verbrennungszone fand sich etwa $c = 20$ m/sec.

Nachdem die Verbrennungszone die Rückwand der Kammer erreicht hat und alles verbrannt ist, findet die weitere Entladung der

[1]) Die rechnerischen Entwicklungen können in diesem Abschnitt wegen ihres erheblichen Umfangs nicht wiedergegeben werden.

Kammer bei fallendem Druck nach $b_1 c_1$ statt. Dem Turbinenrad strömen also in der ersten Periode der Entladung, der Gleichdruckperiode, die Feuergase mit der unveränderlichen Geschwindigkeit c_1 zu, wie sie dem Gleichdruck p_1 und der in der verbrannten Masse herrschenden Temperatur T_1 entspricht (die in ähnlicher Weise wie p_1 zu berechnen ist und sich kleiner erweist, als die Verbrennungstemperatur bei unveränderlichem Raum). Die in dieser Periode frei werdende Strömungsenergie AL_1 wird durch Fig. 225 dargestellt, wie bei den Dampfturbinen. Um ihren Wert bestimmen zu können, muß außer p_1 und T_1 auch der im Gleichdruck ausströmende Bruchteil yG_1 des Kammerinhalts bestimmt werden, der nicht etwa identisch ist mit der im Gleichdruck verbrannten Menge. Fig. 226 zeigt als Ordinaten die Werte von y, die zu den als Abszissen aufgetragenen Werten von x gehören.

Der Rest $(1-y)\,G_0$ strömt dem Rad mit abnehmender Geschwindigkeit, wie im gewöhnlichen Falle zu (Entlastungsperiode). Die dabei entwickelte Strömungsenergie AL_2 wird durch Fig. 227 dargestellt und kann ermittelt werden, sobald p_1, $1-y$ und die — nicht mit T_1 identische — Temperatur T'' der im Gleichdruck verbrannten Masse $1-x$ bekannt sind.

Die in beiden Perioden zusammen entwickelte Strömungsenergie ist

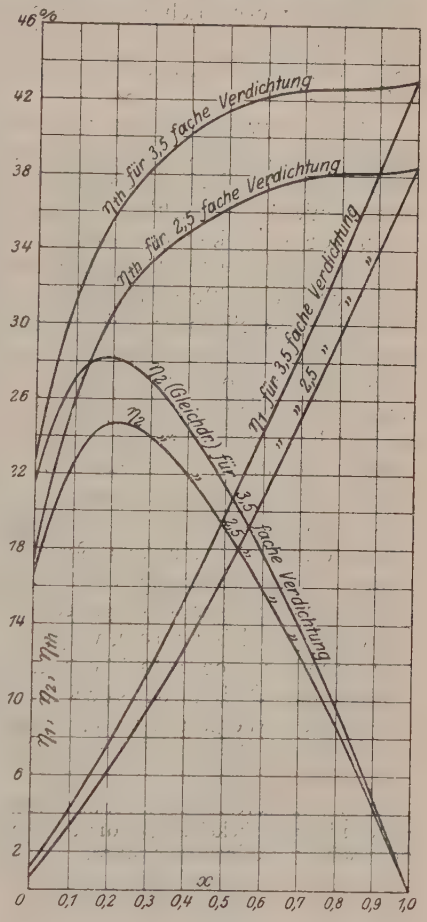


Fig. 228.

$$AL = AL_1 + AL_2$$

und in Bruchteilen der Feuergaswärme Q

$$\eta_{th} = \frac{AL}{Q} = \frac{AL_1}{Q} + \frac{AL_2}{Q} = \eta_1 + \eta_2$$

Je nach der Teilmenge x, die unter Drucksteigerung verbrennt, wird η_{th}, der theoretische thermische Wirkungsgrad des neuen Verfahrens,

verschieden hoch sein. Mit $x = 1$ muß er die bekannten Werte des reinen Explosionsverfahrens (Abschn. 82) erreichen.

In Fig. 228 sind nun die Werte von η_1, η_2 und η_{th} als Ordinaten zu x als Abszissen aufgetragen[1]). Man erkennt, daß der thermische Wirkungsgrad des gemischten Verfahrens erst von etwa $x = 0{,}6$ bis 0,5 abwärts erheblich unter den des reinen Explosionsverfahrens zu sinken beginnt. Bis $x = 0.6$ fällt er bei 2,5facher Verdichtung von $38\,\%$ bei $x = 1$ nur auf $37\,\%$, bei 3,5facher Verdichtung von 43 auf $42\,\%$.

Thermodynamisch ist also das gemischte Verfahren bis herab zu der Grenze, wo man es anwenden wird, nicht im Nachteil gegenüber dem reinen Explosionsverfahren. Praktisch besitzt dieses Verfahren jedoch nicht unerhebliche Vorzüge. Der Höchstdruck in der Kammer wird kleiner, wie Fig. 223 zeigt, und damit auch die Beanspruchung der Turbinenschaufeln durch den ersten Feuergasstoß. Der Gang der Turbine wird ruhiger, da jede Kammer einen beträchtlichen Teil ihrer Arbeit unter Gleichdruck abgibt, wie Fig. 228 zeigt. Der Umfangswirkungsgrad wird günstiger, weil in der Gleichdruckperiode ein kleineres Verhältnis c_1/u besteht. Man wird somit in der Anwendung des gemischten Verfahrens einen wesentlichen praktischen Fortschritt erblicken dürfen. Thermodynamisch stellt das bisher nicht bekannte Verfahren, das durch ein eigenartiges Zusammenwirken von Verbrennungs- und Ausströmgeschwindigkeit ermöglicht wird, eine Verbindung des Explosionsverfahrens mit dem Gleichdruckverfahren dar. Wie das Explosionsverfahren erfordert es nur geringe Vorverdichtung des Gemisches, und die hohe Verdichtung des Gemisches, die das Gleichdruckverfahren an sich verlangt, um wirtschaftlich zu sein, wird bei dem neuen Verfahren in der Verbrennungskammer selbst durch die Wärmeausdehnung der bis zum Beginn der Gleichdruck-Verbrennung verbrannten Teilmasse erzielt, also unter Wegfall des Hochdruckkompressors und der in einem solchen auftretenden Arbeitsverluste.

---

[1]) Der Verdichtungsaufwand von p_2 bis p_0 und der Abwärmegewinn ist dabei nicht berücksichtigt; diese Werte sind genau so zu beurteilen, wie bei dem reinen Explosionsverfahren.

Tabellen.

I.[1]) Gesättigter Wasserdampf von 20 bis 224,2 kg/qcm.

Druck p kg/qcm abs.	Temperatur t °C	Spez. Vol. der Flüssigkeit $1000\,\sigma$ ltr/kg	Spez. Vol. des Dampfes v_s cbm/kg	Spezifisches Gewicht des Dampfes γ_s kg/cbm	Flüssigkeitswärme q Cal/kg	Verdampfungswärme r Cal/kg	Gesamtwärme $q+r=\lambda$ Cal/kg	Äußere Verd.-Wärme $A\,p\,(v_s-\sigma)$ Cal/kg	Innere Verd.-Wärme ϱ Cal/kg
20	211,5	1,176	0,1035	9,6619	215,4	457	673	47,8	410
21	213,9	1,180	0,0985	10,152	218,0	455	673	47,8	407_5
22	216,3	1,184	0,0942	10,616	220,6	453	674	47,9	405
23	218,6	1,189	0,0901	11,099	223,1	451	674_5	47,9	403_5
24	220,8	1,193	0,0864	11,574	225,5	450	675	47,9	402
25	223,0	1,197	0,0829	12,063	227,9	448	676	47,9	400
26	225,1	1,201	0,0799	12,516	230,1	446	676	47,9	398
27	227,1	1,205	0,0771	12,970	232,3	444_5	677	48,0	396
28	229,1	1,209	0,0744	13,441	234,5	443	677	48,0	395
29	231,0	1,213	0,0719	13,908	236,5	441	678	48,0	393
30	232,9	1,216	0,0696	14,368	238,6	439	678	48,0	391
32	236,5	1,223	0,0653	15,314	242,5	436	679	48,0	388
34	239,9	1,230	0,0615	16,260	246,2	433	679	48,0	385
36	243,1	1,236	0,0582	17,182	249,8	429_5	679	48,0	381_5
38	246,3	1,243	0,0552	18,116	253,3	426	679	48,0	378
40	249,3	1,250	0,0524	19,084	257,0	422_5	680	48,0	374_5
42	252,2	1,256	0,0499	20,040	260,0	419_5	680	47,9	372
44	255,0	1,262	0,0476	21,008	263,0	416_5	680	47,8	369
46	257,7	1,269	0,0456	21,930	266,0	413_5	680	47,7	366
48	260,3	1,275	0,0435	22,988	268,9	410_5	679	47,5	363
50	262,8	1,281	0,0416	24,038	271,8	407_5	679	47,3	360
55	268,8	1,295	0,0377	26,525	279,0	400	679	46,9	353
60	274,5	1,309	0,0346	28,902	285,3	392	677	46,6	345
65	279,7	1,323	0,0316	31,646	291,0	384	675	46,0	338
70	284,7	1,336	0,0290	34,483	297,0	376	673	45,3	331
75	289,4	1,349	0,0267	37,453	302,0	368	670	44,5	323_5
80	293,8	1,362	0,0247	40,486	307,6	360	668	43,7	316
85	298,0	1,373	0,0230	43,478	312,6	352	665	43,0	309
90	302,1	1,388	0,0215	46,512	316,7	344	661	42,3	302
95	306,0	1,403	0,0202	49,505	321,0	336	657_5	41,8	293
100	309,7	1,418	0,0189	52,910	326,4	328	654	41,0	287
110	316,7	1,446	0,0168	59,524	335,6	312	648	39,6	272
120	323,3	1,480	0,0150	66,67	344,6	296	640	38,0	258
130	329,5	1,520	0,0133	75,19	354,0	279	633	36,1	243
140	335,3	1,556	0,0118	84,74	363,6	261	625	33,7	228
150	340,7	1,592	0,0106	94,34	373,8	244	618	31,6	212
160	345,9	1,631	0,0095	105,3	383,6	226	610	29,5	196_5
170	350,9	1,680	0,0085	117,6	393,4	207	601	27,2	180
180	355,6	1,730	0,0076	131,6	403,2	188	591	24,8	163
190	360,2	1,790	0,0067	149,2	414,0	168	582	21,8	146
200	364,4	1,880	0,0059	169,5	425,8	146	572	18,8	127
210	368,5	2,00	0,00507	197,2	441,4	117	558	15,1	102
220	372,4	$2,28_5$	0,00403	248,1	464,0	69	533	9,0	60
224,2	374,0	2,90	0,00290	344,8	499,3	0	499	0,0	0

[1]) Nach Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1911, S. 1506: W. Schüle, Die Eigenschaften des Wasserdampfs nach den neuesten Versuchen. — Die Dampftabellen für gewöhnliche und tiefe Dampfdrücke sind im I. Band enthalten.

II.

Gesättigter Wasserdampf von 200° bis 374°.

Temperatur t °C	Druck p kg/qcm abs.	Spez. Vol. der Flüssigkeit $1000\,\sigma$ ltr/kg	Spez. Vol. des Dampfes v_s cbm/kg	Spezifisches Gewicht des Dampfes γ_s kg/cbm	Flüssigkeitswärme q Cal/kg	Verdampfungswärme r Cal/kg	Gesamtwärme $q+r=\lambda$ Cal/kg	Äußere Verd.-Wärme $Ap\,(v_s-\sigma)$ Cal/kg	Innere Verd.-Wärme ϱ Cal/kg
200	15,84	1,157	0,1287	7,7700	203,1	467	670	47,3	420
205	17,56	1,165	0,1167	8,5690	208,5	463	671	47,5	415_5
210	19,43	1,173	0,1059	9,4428	213,8	459	673	47,7	411
215	21,45	1,182	0,0963	10,384	219,2	455	674	47,8	407
220	23,62	1,191	0,0879	11,377	224,6	451	675	48,0	403
225	25,97	1,201	0,0801	12,484	230,0	446	676	48,0	398
230	28,48	1,211	0,07306	13,687	235,5	442	677_5	48,0	394
235	31,18	1,221	0,06705	14,914	240,8	437	678	48,0	389
240	34,08	1,232	0,06140	16,287	246,3	433	679	48,0	385
245	37,17	1,242	0,05650	17,699	251,8	428	680	48,0	380
250	40,48	1,253	0,0519	19,268	257,3	422_5	680	48,0	374_5
255	44.00	1,263	0,0477	20,964	262,9	417	680	47,8	369
260	47,76	1,275	0,0436	22,936	268,4	411	679	47,5	363_5
265	51,75	1,286	0,0402	24,876	273,9	404	678	47,1	357
270	55,99	1,298	0,0370	27,027	279,5	398	677_5	46,8	351
275	60,50	1,311	0,0342	29,240	285,2	391	676	46,6	344
280	65,27	1,325	0,0314	31,847	290,9	383	674	46,0	337
285	70,34	1,340	0,0289	34,602	296,5	375	672	45,3	330
290	75,71	1,356	0,0264	37,879	302,3	366	669	44,4	322
295	81,39	1,371	0,0244	40,984	308,1	357	665	43,8	313
300	87,41	1,387	0,0224	44,643	314,0	347	661	42,9	304
305	93,74	1,403	0,0205	48,780	320,2	337	657	41,9	295
310	100,42	1,416	0,0188	53,191	326,3	327	653	40,8	286
315	107,46	1,436	0,0173	57,803	333,5	316	649_5	40,0	276
320	114,86	1,457	0,0159	62,893	340,3	304	644	38,9	265
325	122,66	1,435	0,0145	68,96	347,6	291	639	37,3	254
330	130,89	1,515	0,0131	76,33	355,1	277	632	35,6	241
335	139,51	1,550	0,01195	83,68	363,0	262	625	34,0	228
340	148,60	1,585	0,01075	93,02	372,6	246	619	31,9	214
345	158,1	1,622	0,00972	102,9	381,8	228	610	29,8	198
350	168,1	1,667	0,00870	114,9	391,4	210	601	27,7	182
355	178,6	1,712	0,00770	129,9	401,8	191	593	25,0	166
360	189,6	1,793	0,00667	149,9	413,4	168	581	21,8	146
365	201,3	1,891	0,00581	172,1	426,3	143	569	18,5	124
368	208,7	1,980	0,00520	163,4	437,7	122	560	15,8	106
370	213,7	2,061	0,00474	211,0	447,1	103	550	13,4	90
372	218,9	2,205	0,00420	238,1	459,5	79	538	10,2	69
374	224,2	2,900	0,00290	344,8	499,3	0	499	0,0	0

III.

Entropie des flüssigen Wassers (S_f).

emperatur t^0 C	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Entropie 0,000 S_f	0	709,5	1369	1988	2572	3126	3655	4162	4650	5120	5575	6018	6448	6869	7282	7687

t^0 C	310	320	330	340	350	360	365	370	374
0000 S_f	7910	8146	8380	8640	8934	9270	9490	9740	10550

IV.

Spezifische Wärme c_p des überhitzten Wasserdampfs bis 550° bei Drücken von 0,5 bis 30 at nach O. Knoblauch und E. Raisch.

(Münchener Laboratorium für Technische Physik.)

k p at	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
Temp. t_s° C	80,9	99,1	119,6	142,9	158,1	169,6	179,1	187,1	194,1	200,4	206,1	211,4	216,2	220,8	225,0	229,0	232,8
t_s	0,479	0,486	0,499	0,525	0,551	0,578	0,605	0,633	0,663	0,694	0,726	0,759	0,794	0,829	0,865	0,902	0,940
110°	470	481															
120°	468	477	498														
130°	467	475	494														
140°	466	473	489														
150°	465	472	486	519													
160°	465	471	483	512	549												
170°	465	470	481	507	538												
180°	466	469	479	502	528	561	602										
190°	466	469	478	498	522	549	583	625									
200°	466	469	478	495	515	539	567	601	643								
210°	467	470	477	493	510	531	555	584	616	657	705						
220°	467	470	477	491	506	524	545	569	595	627	664	709					
230°	468	471	477	489	504	519	537	557	579	604	633	667	766	757	816	890	
240°	469	472	477	488	501	515	530	548	566	588	611	638	669	704	743	794	852
250°	470	473	477	488	499	512	525	540	556	573	594	614	639	665	694	731	770
260°	471	474	478	487	498	509	521	534	548	563	579	597	617	638	661	687	715
270°	472	474	478	487	497	507	518	529	541	555	568	583	599	616	635	653	676
280°	473	475	479	487	496	505	515	525	536	547	559	571	585	599	614	630	647
290°	474	476	480	487	495	504	513	523	531	541	552	562	574	586	598	611	625
300°	475	477	481	488	495	503	511	519	527	536	545	555	564	574	585	596	607
310°	477	478	482	488	495	502	510	518	525	533	540	548	557	566	575	584	593
320°	478	480	483	489	496	502	509	516	523	530	536	543	559	558	566	574	582
330°	479	482	484	490	496	502	508	515	520	527	533	539	545	552	559	566	573
340°	481	483	485	491	496	502	507	513	519	525	530	536	541	547	553	559	565
350°	482	484	486	492	497	502	507	512	517	523	528	533	537	543	548	554	559
360°	483	485	487	492	497	502	507	511	516	521	526	530					
380°	486	488	490	494	498	503	507	511	515	519	523	527					
400°	489	490	492	496	500	504											
450°	498	498	500	503	506	509											
500°	506	506	508	510	512	515											
550°	514	515	516	518	520	522											

V.

Mittlere spezifische Wärmen zwischen Sättigungstemperatur und t^0 (bis 550°) bei Drücken von 0,5 bis 30 at nach O. Knoblauch und E. Raisch.

(Münchener Laboratorium für Technische Physik.)

p = at	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28
t_s = ° C	80,9	99,1	119,6	142,9	158,1	169,6	179,1	187,1	194,1	200,4	206,1	211,4	216,2	220,8	225,0	229,0
$t = t_s$	0,479	0,486	0,499	0,525	0,551	0,578	0,605	0,633	0,663	0,694	0,726	0,759	0,794	0,829	0,865	0,902
t = 120°	473	481														
140°	471	478	494													
160°	469	476	490	517												
180°	468	474	487	512	538	569										
200°	467	473	485	507	530	556	584	615	653							
220°	467	473	483	503	524	546	570	596	625	657	692	733	779			
240°	467	472	482	500	519	539	559	581	605	631	659	689	722	758	799	844
260°	467	472	481	497	515	533	551	570	590	611	635	658	684	712	742	772
280°	468	472	480	496	512	527	544	562	579	597	617	636	658	680	703	727
300°	469	473	480	495	510	524	539	555	570	585	603	619	638	656	675	695
320°	470	473	480	494	508	521	535	548	563	577	592	607	622	638	654	670
340°	470	474	481	493	507	518	532	545	557	570	583	597	610	623	637	651
360°	471	474	481	494	506	516	529	540	552	565	576	588	600	612	624	635
380°	472	475	482	494	505	515	527	538	548	560	570	581				
400°			483	494	505	514										
450°			485	495	505	513										
500°			487	497	505	513										
550°			490	499	506	513										

VI.

Theoretische Werte der **nutzbaren Wärmegefälle** für 1 kg Dampf und der **thermischen Wirkungsgrade** von Dampfturbinen und Kolbendampfmaschinen.

A. Gesättigter Dampf.

a) Dampfturbinen mit 0,04 at Kondensatordruck.

p at abs.	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	1
AL Wärmegefälle Cal/kg	109,5	167,3	190,8	204,5	214,4	223	229	234,5	238,5	241,5	244,4	248,4	251	251,8	251,5	25
η_{th} Therm. Wirk.-Gr.	0,171	0,255	0,288	0,306	0,318	0,330	0,338	0,346	0,351	0,357	0,360	0,367	0,373	0,378	0,380	0,3

p	110	120	130	150	180	200	210	220	224,2
AL	249,8	248	246	241,5	232	224	218	206	188,5
η_{th}	0,385	0,388	0,389	0,391	0,393	0,392	0,390	0,387	0,378

) Kolbendampfmaschinen mit 0,1 at Kondensatordruck und 0,5 at Enddruck.

p t abs.	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
AL al/kg	56,6	117,8	143,5	158,3	168,3	177,8	184,5	190,2	194,4	198,0	201,1	208,5	209,2	210,6	211,2	211,3
η_{th}	0,087	0,179	0,216	0,237	0,250	0,262	0,272	0,280	0,286	0,291	0,296	0,308	0,312	0,316	0,320	0,323

p	110	120	130	150	180	200	210	220	224,2
AL	211,0	209,9	208,7	206,0	199,3	193,7	189,7	181,7	172,8
η_{th}	0,326	0,328	0,330	0,334	0,338	0,338	0,340	0,341	0,346

B. Überhitzter Dampf von 350°.

Dampfturbinen mit 0,04 at, Kolbendampfmaschinen mit 0,1 at Kondensatordruck und 0,5 at Enddruck.

p at abs.	1	2	5	8	10	13	15	18	20	25	30	35	40	45	50
AL Turbine	156	177	208	222	229	237	241	246	249	257	262	268	271	273	275
Kolben- ampfmaschine	93	120	154	168	177	185	189	195	198	206,5	213	219	224	226	228
η_{th} Turbine	0,207	0,234	0,276	0,294	0,305	0,315	0,320	0,326	0,331	0,342	0,350	0,358	0,364	0,367	0,370
Kolben- ampfmaschine	0,123	0,159	0,203	0,224	0,236	0,245	0,252	0,259	0,264	0,276	0,285	0,294	0,301	0,304	0,306

VII.

Wärmetönungen

chemischer Reaktionen bei konstantem Druck und Zimmertemperatur (17° C) in Cal.

$C + O_2 = CO_2 + 97640$ (Verbrennung des Kohlenstoffs).
$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + 68000$ („ „ Kohlenoxyds).
$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O + 213500$ (Verbrennung des Methans).
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{fl} + 68200$ (Verbrennung des Wasserstoffs zu flüss. Wasser)[1]).
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{gas} + 57550$ („ „ „ „ Wasserdampf).
$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10420$ (Wassergasreaktion).

$C + CO_2 = 2 CO - 38360$ (Reduktion der Kohlensäure).
$C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 29640$ (Bildungswärme des Kohlenoxyds).
$C + 2 H_2 = CH_4 + 20540$ („ „ Methans).
$N_2 + O_2 = 2 NO - 43200$ (Stickoxydbildung).

[1]) In Abschn. 20 ist noch ein älterer Wert verwendet.

Alphabetisches Sachverzeichnis.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

Adiabatische Zustandsänderung 24, 27.
— des Wasserdampfs 58.
— der wirklichen Gase 60.
— der dissoziierenden Gase 279, 301.
Ausdehnungskoeffizient 11.
Ausströmungskoeffizienten für Dampfmaschinensteuerungen 395.
Ausströmungszeit aus Gefäßen ohne Zufluß 366.
— aus Dampfmaschinen-Zylindern 385.
— aus Gasmaschinen-Zylindern 388.

Bildungswärme, Gesetz der 160.
— von CO 161.
— von CH_4 162.
— negative 163.
Boulvinsches Verfahren 343.

Chemische Energie 153.
Chemisches Gleichgewicht 191.
Chemische Konstante 145, 221.

Dampfdruck 137.
Dampfmaschine, Kalorimetrie 340.
— Ausströmung aus der 385.
— Thermischer Wirkungsgrad 339.
— bis 60 at nach W. Schmidt 361.
Dampfspannungskurven 114.
— für niedrige Drücke 144.
— über Eis 145.
Dissoziation des Wasserdampfs 191, 198, 210, 234.
— der Kohlensäure 229.
Dissoziationsgrad 198.
Dissoziationstafel
für CO_2 257, 287.
für verdünnte CO_2 299.
Dissoziationswärme 163.
Drosselungsabkühlung 78.
— und spez. Wärme 97.
Drosseltafeln
— p, t-Tafel 408.
— t, v-Tafel 96.

Eisdampfdrücke 149.
Energie 21, 29.
Entleerungszeit 366.
Entmischungsarbeit 175.
Entropie [24, 27.
— bei homogenen Körpern 16, 20,
Entropie bei der Gasvermischung 178.
— und maximale Arbeit 186.
— bei chemischen Reaktionen 188.
— im absoluten Nullpunkt 219.
— bei nicht umkehrbaren Vorgängen 70, 73, 76.
— des Wasserdampfs 56, 320, 337.
— dissoziierender Gemische 261, 298.
Entropietafel für Gase 312.
und Tafel IV, Anhang.
— Grundlagen für Wasserdampf 326.
und Tafel III, Anhang.
— dissoziierender CO_2 287.
— verdünnter dissoziierender CO_2 299.
Entropiediagramm der Dampfmaschinen 343.
Entzündungstemperatur 436, 440, 442.
Explosionswelle 448.

Gase, ideale und wirkliche 21.
— Zustandsgleichung der wirklichen 104, 115.
— von van der Waals 108.
— von Kamerlingh'Onnes 119.
— von A. Wohl 120.
Gasgleichgewichte, chemische 190, 204.
Gasgemische, Trennung von 419.
Gasmaschinen, Ausströmung 338.
— Arbeitsvorgang 324.
Gasturbine 464.
— von Armengaud 465.
— von Holzwarth 466, 477, 482.
— gemischtes Verfahren von Holzwarth 498.
Generatorgas 161, 426.
Gleichgewichtsdruckkurven 67.
Gleichgewicht, chemisches 191.
Gleichgewichtskonstante bei Gasreaktionen 204, 222, 225, 243.

Halbdurchlässige Wände 170.
Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie
— erster 15, 153.
— zweiter 15, 70, 73, 176.
— dritter 216.
Heizwert natürlicher Brennstoffe 162.
Helmholtzsche Gleichung 187.
Heterogene Reaktionen 243.

Inversionspunkte des Drosseleffekts 83, [88.
Isothermen 28.
— der wirklichen Gase 109, 115.
— des dissoziierenden H_2O 201.
— dissoziierender Gemische 269.
Isothermische Reaktionen 152.

Joule-Thomson-Effekt 78.

Kirchhoffscher Satz 165.
Kohlenoxydbildung 161, 246.
Kohlensäure, dissoziierende 229, 257, 287, 299.
Kohlenstoff, maximale Arbeit 250.
— Wärmetönung 169.
Konzentration 197.
Korrespondierende Zustände 110, 114.
Kraftgas-Prozeß 161, 426.
Kritischer Zustand 110, 116.

Luft, Zustandsgleichung der 104.
Luftverflüssigung, Idealprozeß 395.
— nach Claude 399.
— nach Linde 407.

Massenwirkungsgesetz, chemisches 205.
Maximale Arbeit 180, 182, 189, 193, 198, 202, 205, 225, 234, 238, 246.
— und Entropie 186.
— und Wärmetönung 213.
— Absolutwert 222.
— des Kohlenstoffs 250.

Nernstsches Wärmetheorem 216, 222.
Nicht umkehrbare Zustandsänderungen 65.

Oberflächen-Verbrennung 462.

Quanten-Hypothese 42.

Reaktionen, chemische 151.
Reaktions-Isotherme 205.
Reibungs-Strömung 73.

Sättigungszustand 135.
Schmelzvorgang 220.
Siedeverzug 126.
Spezifische Wärme, allgemeines 17, 29.
— idealer Gase 12.
— Unterschied $c_p - c_v$ 29.
— Abhängigkeit von Druck und Temperatur 31, 101.
— der Hochdruckluft 39, 101.
— bei sehr tiefen Temperaturen 40, 45.
— und Verdampfungswärme 130, 141.
— und Drosselungsabkühlung 97.
Spezifische Wärme des flüssigen Wassers 337.
— Tabellen für überhitzten Wasserdampf 505, 506.
Strömung mit Widerständen 73.
— unter Wärmezufuhr 78.
Sublimationsdruck 137, 145.
Sublimationswärme 137, 148.

Unterkühlter Dampf 127.
Überhitzte Dämpfe 47, 50, 53.
Überhitzte Flüssigkeit 125.

Van der Waalssche Gleichung 108, 110.
— p, v-Tafel 110.
— t, v-Tafel 96.
— t, p-Tafel 408.
Van t'Hoffsche Gleichung 207.
Verbrennungsvorgänge 436.
Verbrennungsgeschwindigkeit
— in Röhren 444, 447.
— in Gefäßen 449.
— bei Wirbelbewegung 459.
Verbrennungstemperatur 306.
Verdampfungswärme 130, 140.
— des Wasserdampfs 333.
Verflüssigung der Gase 395, 399, 407.
Vermischung der Gase 170.

Wärmegleichung 15.
— dissoziierender Gemische 263, 295.
Wärmeinhalt 23, 25, 54.
Wärmetönung 157, 164.
— abhängig von der Temperatur 165, 213, 230, 235, 240, 247.
— Tabelle VII im Anhang.
Wasserdampf, Zustandsgleichung 50.
— Adiabate 59.
— Dissoziation 198, 234.
— bei tiefen Temperaturen 145.
— Grundl. der Tabellen 312.
— Tabellen I, II, III, IV, V.
Wassergas-Gleichgewicht 239.

Zustandsänderungen
— nicht umkehrbare 65.
— chemische 151.
— chemisch-physikalische 253.
— dissoziierender Gemische 261—279.
— verdünnter dissoziierender Gemische 297.
Zustandsflächen 3, 13.
Zustandsgleichung
— der Luft 107.
— des Wasserdampfs 50.
— der wirklichen Gase 108, 119, 120.
— dissoziierender Gemische 258, 295.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Technische Thermodynamik

von

Professor Dipl.-Ingenieur **W. Schüle**

Vierte, neubearbeitete Auflage
Berichtigter Neudruck

Erster Band:

Die für den Maschinenbau wichtigsten Lehren nebst technischen Anwendungen

Mit 225 Textfiguren und 4 Tafeln. 1923

Gebunden GZ. 15

Leitfaden der technischen Wärmemechanik. Kurzes Lehrbuch der Mechanik der Gase und Dämpfe und der mechanischen Wärmelehre. Von Professor Dipl.-Ing. **W. Schüle.** Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 93 Textfiguren und 3 Tafeln. 1922. GZ. 5

Verbrennungslehre und Feuerungstechnik. Von Studienrat Oberingenieur **Franz Seufert,** Stettin. Mit 19 Abbildungen, 15 Zahlentafeln und vielen Berechnungsbeispielen. 1921. GZ. 2.8

Technische Wärmelehre der Gase und Dämpfe. Eine Einführung für Ingenieure und Studierende. Von Studienrat Oberingenieur **F. Seufert,** Stettin. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 26 Textabbildungen und 5 Zahlentafeln. 1921. GZ. 2.1

Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. Von Prof. Dr. **R. Mollier,** Dresden. Mit 2 Diagrammtafeln. Unveränderter Neudruck. 1922. GZ. 2

JS-Diagramm für Wasserdampf. Von Dr. **R. Mollier,** Professor an der Technischen Hochschule Dresden. (Aus Mollier, Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf. Unveränderter Neudruck.) 1921. GZ. 1

Graphische Thermodynamik und Berechnen der Verbrennungsmaschinen und Turbinen. Von **M. Seiliger,** Ingenieur-Technolog. Mit 71 Abbildungen, 2 Tafeln und 14 Tabellen im Text. 1922. GZ. 6.4; gebunden GZ. 8

Die Grundzahlen (GZ) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.

Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges. Ein Lehrbuch für Praxis und technische Forschung. Von Dr.-Ing. **Heinrich Gröber,** Oberingenieur an der Bayrischen Landeskohlenstelle. Mit 78 Textfiguren. 1921. GZ. 7; gebunden GZ. 9

Die Wärme-Übertragung. Auf Grund der neuesten Versuche für den praktischen Gebrauch zusammengestellt. Von Dipl.-Ing. **M. ten Bosch.** Mit 46 Textabbildungen. 1922. GZ. 4

Energie-Umwandlungen in Flüssigkeiten. Von **Dónát Bánki,** ö. o. Professor an der Technischen Hochschule, Budapest. In zwei Bänden.
Erster Band: Einleitung in die Konstruktionslehre der Wasserkraftmaschinen, Kompressoren, Dampfturbinen und Aeroplane. Mit 591 Textabbildungen und 9 Tafeln. 1921. Gebunden GZ. 15

Maschinentechnisches Versuchswesen. Von Prof. Dr.-Ing. **A. Gramberg.**
Band I: **Technische Messungen bei Maschinenuntersuchungen und zur Betriebskontrolle.** Zum Gebrauch in Maschinenlaboratorien und in der Praxis. Fünfte, vielfach erweiterte und umgearbeitete Auflage. Mit 326 Textfiguren. Erscheint im Frühjahr 1923.
Band II: **Maschinenuntersuchungen und das Verhalten der Maschinen im Betriebe.** Ein Handbuch für Betriebsleiter, ein Leitfaden zum Gebrauch bei Abnahmeversuchen und für den Unterricht an Maschinenlaboratorien. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 327 Figuren im Text und auf 2 Tafeln. 1921. Gebunden GZ. 17

Regelung der Kraftmaschinen. Berechnung und Konstruktion der Schwungräder, des Massenausgleichs und der Kraftmaschinenregler in elementarer Behandlung. Von Hofrat Prof. Dr.-Ing. **M. Tolle,** Karlsruhe. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 532 Textfiguren und 24 Tafeln. 1921. Gebunden GZ. 33

Die Berechnung der Drehschwingungen und ihre Anwendung im Maschinenbau. Von **Heinrich Holzer,** Oberingenieur der Maschinenfabrik Augsburg Nürnberg. Mit vielen praktischen Beispielen und 48 Textfiguren. 1921. GZ. 5.5

Drehschwingungen in Kolbenmaschinenanlagen und das Gesetz ihres Ausgleichs. Von Dr.-Ing. **Hans Wydler,** Kiel. Mit einem Nachwort: Betrachtungen über die Eigenschwingungen reibungsfreier Systeme von Prof. Dr.-Ing. **Guido Zerkowitz,** München. Mit 46 Textfiguren. 1922. GZ. 5

Technische Schwingungslehre. Ein Handbuch für Ingenieure, Physiker und Mathematiker bei der Untersuchung der in der Technik angewendeten periodischen Vorgänge. Von Dipl.-Ing. Dr. **Wilhelm Hort,** Oberingenieur bei der Turbinenfabrik der AEG, Privatdozent an der Technischen Hochschule in Berlin. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Mit 423 Textfiguren. 1922. Gebunden GZ. 20

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.

Dynamik der Leistungsregelung von Kolbenkompressoren und -pumpen (einschließlich Selbstregelung und Parallelbetrieb). Von Dr.-Ing. **Leo Walther,** Nürnberg. Mit 44 Textabbildungen, 23 Diagrammen und 85 Zahlenbeispielen. 1921. GZ. 4.6; gebunden GZ. 6

Die Kolbenpumpen einschließlich der Flügel- und Rotationspumpen. Von **H. Berg,** Professor a. D. der Technischen Hochschule in Stuttgart. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 536 Textfiguren und 13 Tafeln. 1921. Gebunden GZ. 15

Die Pumpen. Von Dipl.-Ing. Prof. **H. Matthiessen** und Dipl.-Ing. Studienrat **Fuchslocher,** an der Staatlichen Höheren Schiff- und Maschinenbauschule Kiel. Mit 137 Textabbildungen. Erscheint im Frühjahr 1923.

Kolben- und Turbo-Kompressoren, Theorie und Konstruktion. Von Dipl.-Ing. Professor **P. Ostertag,** Winterthur. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 358 Textabbildungen. Erscheint im Februar 1923.

Die Steuerungen der Dampfmaschinen. Von Professor Ing. **Heinrich Dubbel.** Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 494 Textabbildungen. 1921. Gebunden GZ. 12

Kolbendampfmaschinen und Dampfturbinen. Ein Lehr- und Handbuch für Studierende und Konstrukteure. Von Professor Ing. **Heinrich Dubbel.** Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 566 Textfiguren. Erscheint im Frühjahr 1923.

Dampf- und Gasturbinen. Mit einem Anhang über die Aussichten der Wärmekraftmaschinen. Von Dr. phil. Dr.-Ing. **A. Stodola,** Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Fünfte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 1104 Textabbildungen und 12 Tafeln. Unveränderter Neudruck. Erscheint im Frühjahr 1923.

Konstruktion und Material im Bau von Dampfturbinen und Turbodynamos. Von Dr.-Ing. **O. Lasche,** Direktor der AEG. Zweite Auflage. Mit 345 Textabbildungen. 1921. Gebunden GZ. 12

Der Einfluß der rückgewinnbaren Verlustwärme des Hochdruckteils auf den Dampfverbrauch der Dampfturbinen. Von Dr.-Ing. **Georg Forner,** beratender Ingenieur und Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin. Mit 10 Textabbildungen und 8 Zahlentafeln. 1922. GZ. 1.5

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.

Hochleistungskessel. Studien und Versuche über Wärmeübergang, Zugbedarf, und die wirtschaftlichen und praktischen Grenzen einer Leistungssteigerung bei Großdampfkesseln nebst einem Überblick über Betriebserfahrungen. Von Dr.-Ing. **Hans Thoma,** München. Mit 65 Textfiguren. 1921. GZ. 4.5; gebunden GZ. 6.5

Handbuch der Feuerungstechnik und des Dampfkesselbetriebes mit einem Anhange über allgemeine Wärmetechnik. Von Dr.-Ing. **Georg Herberg,** Vorstandsmitglied der Ingenieurgesellschaft für Wärmewirtschaft A.-G., Stuttgart. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 62 Textabbildungen, 91 Zahlentafeln sowie 48 Rechnungsbeispielen. 1922. Gebunden GZ. 8

Kohlenstaubfeuerungen für ortsfeste Dampfkessel. Eine kritische Untersuchung über Bau, Betrieb und Eignung. Von Dr.-Ing. **Friedrich Münzinger.** Mit 61 Textfiguren. 1921. GZ. 4

Die Leistungssteigerung von Großdampfkesseln. Eine Untersuchung über die Verbesserung von Leistung und Wirtschaftlichkeit und über neuere Bestrebungen im Dampfkesselbau. Von Dr.-Ing. **Friedrich Münzinger.** Mit 173 Textabbildungen. 1922. GZ. 4; gebunden GZ. 6

Die Abwärmeverwertung im Kraftmaschinenbetrieb mit besonderer Berücksichtigung der Zwischen- und Abdampfverwertung zu Heizzwecken. Eine wärmetechnische und wärmewirtschaftliche Studie. Von Dr.-Ing. **Ludwig Schneider.** Vierte, durchgesehene und erweiterte Auflage. Mit 180 Textabbildungen. 1923. Gebunden GZ. 8

Wahl, Projektierung und Betrieb von Kraftanlagen. Ein Hilfsbuch für Ingenieure, Betriebsleiter, Fabrikbesitzer. Von **Friedrich Barth,** Oberingenieur an der Bayerischen Landesgewerbeanstalt in Nürnberg. Dritte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 176 Figuren im Text und auf 3 Tafeln. 1922. Gebunden GZ. 15

Hilfsbuch für den Maschinenbau. Für Maschinentechniker sowie für den Unterricht an technischen Lehranstalten. Unter Mitwirkung bewährter Fachleute. Herausgegeben von Oberbaurat **Fr. Freytag,** Professor i. R. Sechste, erweiterte und verbesserte Auflage. Mit 1288 in den Text gedruckten Figuren, 1 farbigen Tafel und 9 Konstruktionstafeln. 1920. Gebunden GZ. 12

Taschenbuch für den Maschinenbau. Unter Mitwirkung bewährter Fachleute herausgegeben von Prof. **H. Dubbel,** Ingenieur, Berlin. Vierte, verbesserte Auflage. Mit etwa 2700 Textfiguren und 1 Tafel. Erscheint im Frühjahr 1923.

Taschenbuch für den Fabrikbetrieb. Bearbeitet von bewährten Fachleuten. Herausgegeben von Professor **H. Dubbel,** Ingenieur, Berlin. Mit 933 Textfiguren und 8 Tafeln. 1922. Gebunden GZ. 15

Die Grundzahlen (GZ.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zur Zeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.